

Vizek szerves szennyezőinek eltávolítására alkalmas adszorpciós és kombinált módszerek kidolgozása és jellemzése

Ph.D. értekezés

Szabó Emese

Témavezetők: Dr. Pap Zsolt tudományos munkatárs

Dr. Schrantz Krisztina adjunktus

Környezettudományi Doktori Iskola

**Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,
Környezetkémiai Kutatócsoport**



2015

Szeged

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1 Az adszorpció folyamatának néhány jellegzetessége	6
2.1.1 Agyagásványok, mint adszorbensek	8
2.1.2 Polialumínium-kloridok, mint adszorbensek	14
2.2 Koaguláció, flokkuláció	16
2.3 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	19
2.3.1 Fotolízis	20
2.3.2 Az ózon bomlása	21
3. Célkitűzés	23
4. Kísérleti rész	24
4.1 Az alkalmazott anyagok és módszerek	24
4.1.1 Modellszennyezők és mátrix	24
4.1.2 Az agyagásvány alapú adszorbenshez tartozó anyagok és módszerek	24
4.1.3 A polialumínium-klorid alapú adszorbenshez tartozó anyagok és módszerek	27
4.1.4 A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz tartozó anyagok és módszerek	30
4.1.5 A koncentráció meghatározás menete és a szerkezetvizsgálat során alkalmazott műszerek	31
4.2 Adszorpciós vizsgálatok	31
4.2.1 Egyedi szennyezőkkel végzett adszorpciós vizsgálatok	31
4.2.1.1 Színezékek, mint modellvegyületek	31
4.2.1.2 Fenol jellegű modellvegyületek	36
4.2.1.3 Fenol jellegű vegyületek és huminsav	45
4.2.2 Több szennyező egyidejű eltávolítására végzett adszorpciós vizsgálatok	48
4.2.2.1 Fenol és huminsav jellegű modellvegyületek	48
4.3 Az adszorpciós mechanizmus vizsgálata	54
4.3.1 Szerkezet és anyagösszetétel vizsgálatok	54
4.3.1.1 Röntgendiffrakciós vizsgálat	54
4.3.1.2 FTIR-spektroszkópiás vizsgálatok	55
4.3.2 Az adszorpció során bekövetkező pH változás	58
4.3.2.1 Egyedi szennyezők eltávolítása során bekövetkező pH változás	58
4.3.2.2 Két szennyező együttes adszorpciója során bekövetkező pH változás	61
4.3.3 A bekeverési sorrend változtatásának hatása az adszorpciós mechanizmusra	64
4.4 Nagyhatékonyságú oxidációs módszerek hatása a szennyezők eltávolítására	68
4.4.1 AOP módszerek ionmentes vízben	68
4.4.2 AOP módszerek valós termálvízben	69
4.5 Adszorpciós és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálása	72
4.5.1 Előderítés	72
4.5.2 Utóderítés	74
5. Összegzés	77
6. Summary	80
7. Publikációs tevékenység	83
8. Köszönetnyilvánítás	87
9. Felhasznált irodalom	88

Rövidítések jegyzéke:

AOP	Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
c _{clay}	Agyagásvány koncentráció
c.m.c	Kritikus micellaképződési koncentráció
CEC	Kationcsere kapacitás
DNS	Dezoxi-ribonukleinsav
FTIR	Infravörös spektroszkópiai vizsgálat
HTA+	Hexadecil-trimetil-ammónium ion
HTAB	Hexadecil-trimetil-ammónium bromid
HTACl	Hexadecil-trimetil-ammónium klorid
M1	Előre organofilizált agyagásvánnyal végzett adszorpciós módszer
M2	In situ organofilizált agyagásvánnyal végzett adszorpciós módszer
PAC	Polialumínium-klorid
SBH	Staehelein, Bühler és Hoigné ózonbomlási modellje
SBS	Süd-Chemie nátrium-bentonit
SH	Nátrium-humát
SPV200	Amcol Wyoming nátrium-bentonit
TFG	Tomiyasu, Fukutomi és Gordon ózonbomlási modellje
TOC	Teljes szerves széntartalom
TOT	Tetraéderes-oktaéderes-tetraéderes (szerkezeti felépítés)
TV	Termálvíz
UV	Ultraibolya
VUV	Vákuum ultraibolya
XRD	Röntgendiffrakciós vizsgálat

1. Bevezetés

Világunk környezeti terhelése az utóbbi évszázadban jelentősen megnövekedett. Az ipar és mezőgazdaság fejlődése következtében egyre több szennyezőanyagot juttatunk a környezetünkbe. A társadalom növekvő energiaigénye és az ipari-mezőgazdasági kibocsátás következtében az egyes környezeti elemek (talaj, víz, levegő) terhelése a még elviselhető szint felső határához közelít. A hidroszféra szennyezése – függetlenül az atmoszférával és a litoszférával fennálló egyensúlytól – önmagában is komoly problémát okoz. A tiszta víz az élet elengedhetetlen feltétele, ezért ennek biztosítása érdekében szükséges a minél hatékonyabb és gazdaságosabb víztisztítási módszerek kidolgozása, bevezetése.

A háztartásokban képződő, valamint az ipari- és mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része biológiai módszerekkel jól tisztítható, azonban az élővizekbe egyre többször jutnak ki olyan vegyületek, amelyek környezeti problémát okoznak. Ezek – az általában kis koncentrációban jelen levő – vegyületek (pl. gyógyszermaradványok, fenol típusú vegyületek, halogénezett szénhidrogének, polikondenzált aromások) a biológiai bontással szemben rezisztensek, az alacsonyabb rendű élőlényekben akkumulálódnak, majd a tápláléklánc útján a magasabb rendűek szervezetébe is bejuthatnak, ezáltal az élővilág egészére káros hatást fejthetnek ki, valamint tényleges hatásuk az élő szervezetre kevésbé ismert.

Környezetünk védelme szempontjából nagyon fontos, hogy egyre növekvő energiaigényünk kielégítése a lehető legkisebb szennyezéssel járjon együtt. Előtérbe kell kerülnie a megújuló és a geotermikus energia felhasználásának. Magyarország termálvízbázisa európai viszonylatban is jelentős. Ez a termálvíz – ésszerű gazdálkodás és körültekintő kezelés mellett – energiaforrásként használható fel. A hazai termálvíz kutak kifolyó hőmérséklete 30-105 °C között változik. A hazánkban kitermelt termálvíz kis koncentrációban tartalmaz szénhidrogén származékokat, amelyek előfordulása és koncentrációja függ a víz hőmérsékletétől és a kitermelés helyétől is. A 80 °C-nál magasabb hőmérsékletű termálkutak mintegy 80 %-a az Alföld déli részén található (Kárpáti és munkatársai 1999). Az ezekben a vizekben előforduló egyes szerves anyagok – bár az eredeti kiindulási közegben nem szennyezők – a kiindulási közegtől eltérő befogadóba történő kibocsátás esetén már környezeti problémákat válthat ki. Emiatt a szerves anyagokat szükséges eltávolítani, mielőtt a víz felszíni befogadóba kerülne ki.

A kizárólag energetikai célokra felhasznált termálvizeket a 2003. évi CXX. tv. 19.§ alapján felhasználás után kötelező a származási rétegbe visszasajtolni, átmeneti kivételt csak

a törvény hatályba lépésénél régebben létesített kutak jelentenek. A gyógyfürdőkben, illetve nem zárt rendszerben felhasznált termálvizek visszasajtolása tilos, így azokat csak felszíni befogadóba lehet kijuttatni. Ez azonban közvetlenül nem hajtható végre, a befogadó közeg számára idegen vegyületeket el kell távolítani.

Magyarországon a fenol típusú vegyületek 1 mg / L koncentrációig bocsáthatók felszíni befogadóba, ezért meghatározásukra az (MSZ 1484-1:1992) szabvány szerinti fenol indexet alkalmazzák.

A kis koncentrációban jelen levő szerves vegyületek eltávolítására alkalmas a szennyezők adszorpciós megkötése (pl. agyagásványokkal, polialumínium-kloriddal vagy aktív szénnel), ugyanis megfelelő hatékonyság elérése esetén ez az eljárás az összes más lehetőséghez viszonyítva rendkívül gazdaságos.

Egy hatékony adszorpciós módszer kidolgozásánál több paraméter figyelembe vétele szükséges (költség, affinitás a célvegyületre, felületmódosító anyagok bevezetése, ezek felvitele). Alapvetően a már víztisztításban bevált adszorbensek, illetve a természetben előforduló, olcsó adszorbensek használata a cél. A természetben előforduló agyagásványok egy része adszorbensként jól használható, felületaktív anyaggal kezelve (egy organofilizált felületet kialakítva) többféle szerves szennyező jól köthető hozzá. Azonban a természetben előforduló, többkomponensű rendszerekben (Kárpáti és munkatársai, 1999) az egyes komponensek befolyásolhatják egymás eltávolíthatóságát. Emiatt szükséges vizsgálni az adszorpció folyamatát - a szerves vegyületeknek az adszorpció során egymásra gyakorolt hatását - akár többféle szerves anyagot tartalmazó vizekben is, és alkalmas módszert kidolgozni eltávolításukra egy lépésben. Tekintettel arra, hogy bizonyos vegyületek adszorpcióval nehezen, vagy csak kis mértékben távolíthatók el – szükséges megvizsgálni egy kombinált eljárás (adszorpció + nagyhatékonyságú oxidációs eljárás) lehetőségét is. Munkámban ennek lehetőségeit jártam körül.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Az adszorpciófolyamatának néhány jellegzetessége

Gázok és oldott anyagok szilárd felületen történő tartós megkötődését adszorpciónak nevezzük. Az adszorbensek jellemzően nagy fajlagos felületű szilárd anyagok, ahol a felület sajátosságai adnak lehetőséget a megkötődésre. Beszélhetünk fiziszorpcióról, ahol az adszorpciós megkötődés során csak fizikai folyamatoknak van szerepe – ekkor a folyamat reverzibilis (Szántó 1987; Shaw 1986). Környezetvédelmi szempontból a fiziszorpciónak nagy jelentősége van, ugyanis az adszorptívum ekkor viszonylag könnyen (pl. hőmérséklet emelésével vagy a nyomás csökkentésével) eltávolítható – deszorbeáltható – az adszorbens felületéről. Az adszorpció másik típusa a kemiszorpció, ahol a felület és a megkötődő anyag között kémiai kötések is létrejönnek, ennek következtében ebben az esetben a felületi megkötődés lényegesen erősebb, ennek megfelelően általában nem reverzibilis. Kemiszorpció esetén a deszorpció után az adszorptívum eredeti formában nem nyerhető vissza, kémiai változást szenved (Halász és munkatársai 1998).

Az iparban és a környezetvédelemben használatos többféle adszorbensek közös tulajdonsága, hogy mind nagy fajlagos felülettel rendelkező szilárd anyagok. A környezetvédelem számára könnyen elérhető, különböző – természetes, vagy mesterséges – eredetű adszorbensek közül néhányat az 1. táblázatban soroltam fel.

1. táblázat. Néhány adszorbens fajlagos felülete és eredete

adszorbens	eredet/előállítás	fajlagos felület m ² /g	forrás
aktívszén	széntartalmú anyagok (ásványi szén, fa, csont, csonthéjas gyümölcsök magva) elszenesítése, aktiválása	600-1500	Halász és munkatársai (1998)
szilikagél	nátrium-szilikát oldat ásványi savval történő kezelése	300-500	Halász és munkatársai (1998)
aktivált alumínium-oxid	γ -Al ₂ O ₃ , timföld	100-300	Halász és munkatársai (1998)
zeolit	természetes/többféle szintetikus	500-700	Martín és munkatársai (1981)
agyagásvány	természetes	100-370	Halász és munkatársai (1998) Richards és munkatársai (2007)

A szilárd-folyadék határfelületi adszorpció egyik alapfeltétele a szilárd felület nedvesedése. A nedvesedés során a folyadékfázis gázt (általában levegőt) szorít le a szilárd anyag felületéről. A szilárd test annál jobban nedvesedik, minél kisebb a szilárd és a folyadék fázis polaritásbeli különbsége. A nedvesedésnek alapvető szerepe van diszperz rendszerek viselkedésében. Folyadékok szilárd felületi adszorpciója esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borított, a határfelületi fázisban levő komponensek aránya változik meg. Tehát az adszorpciós rétegben más az összetétel, mint a vele egyensúlyban levő folyadékfázisban. Nem-elektrolitok adszorpcióját befolyásolja az adszorbens felületének poláris vagy apoláris jellege, az eltávolítani kívánt molekulák szerkezete, jellege, molekulatömege, valamint az oldószer (közeg) anyagi minősége is. Mivel folyadékadszorpció esetén az adszorbens felülete teljes mértékben borítottnak tekinthető – az eltávolítani kívánt vegyület és az oldószer között kompetíció alakulhat ki. Alapvetően a szilárd felületet körülvevő adszorpciós rétegben más az elegy összetétele, mint a vele egyensúlyban levő oldatfázisban. Ha az adszorpciós rétegben az összetétel megegyezik a folyadékfázis összetételével, nem beszélhetünk adszorpcióról. Folyadékelegyek és híg oldatok adszorpcióját az oldatösszetétel megváltozásával mérhetjük, a fajlagos adszorpciós többlet anyagmennyiséget (n^s) az alábbi összefüggéssel számíthatjuk:

$$1. \quad n^s = \frac{V}{m} (C_0 - C_e)$$

n^s a fajlagos adszorpciós többlet anyagmennyiség

m az adszorbens tömege

V a folyadékelegy teljes térfogata

C_0 a vizsgált komponens koncentrációja az adszorpció előtt

C_e a vizsgált komponens koncentrációja az adszorpció után

Híg oldatok esetében az adszorpciót nagymértékben befolyásolja, hogy az adszorbeálódó komponens ionos szerkezetű-e vagy sem. Mind az adszorbens, mind az adszorptívum, illetve a közeg anyagi minősége befolyásolja az adszorpciót. A különböző polaritású adszorbensek adszorpcióképessége specifikus lehet az adszorptívum anyagi minősége szerint.

Híg oldatokban az oldatadszorpciót befolyásolja az adszorbens és az adszorptívum tömegaránya. A fajlagos adszorbeált mennyiség csökken az adszorbens tömegének növekedésével állandó kiindulási koncentráció esetén (Krocker-összefüggés; Patzkó 1996).

- Az adszorpciós képesség változik a molekulatömeggel – az adott oldószernek megfelelően (Traube-szabály; Patzkó 1996).

- Minél jobban oldódik egy anyag egy adott oldószerben, annál rosszabbul adszorbeálódik (Patzkó 1996).
- Minél jobban nedvesíti az oldószer az adszorbens felületét, annál kisebb az adszorbeált anyag mennyisége (Patzkó 1996).
- Több oldott anyag egyidejű adszorpciója esetén a komponensek kisebb mértékben adszorbeálódnak, mint külön-külön (Patzkó 1996).

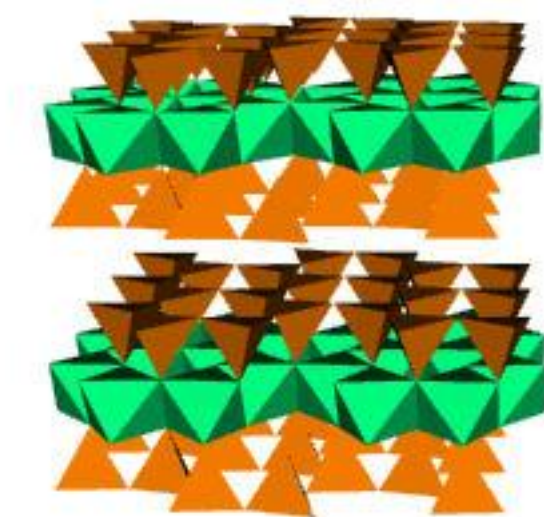
Általánosságban elmondható, hogy az adszorbensek általában nem minősíthetők egy adott adszorptívummal végzett kísérletek alapján, mivel a különböző polaritású adszorbensek adszorpciós készsége az adszorptívum minősége szerint specifikus (Patzkó 1998). Az adszorpciós kapacitás függ az eltávolítani kívánt vegyülettől, illetve az adszorbens anyagi minőségétől, szerkezeti és határfelületi tulajdonságaitól (Carmen Hermosin M. és munkatársai 1993). Ezen kívül az adszorpciós paraméterek megfigyelése egy koncentráció tartományban nem fogja leírni magát az adszorpciós folyamatot különböző koncentráció tartományokon keresztül (Richards és Bouazza 2007).

Mindezek alapján elmondható, hogy az adszorpció hatékony lehet, ha az adszorbenst az eltávolítani kívánt célvegyülethez és a közeghez (oldószerhez – esetünkben vizes közeghez) választjuk meg. Ezen kívül az adszorpciós módszereknek számos egyéb előnye is van sok egyéb szennyező eltávolítási technológiával szemben, pl. nem igényelnek speciális felszerelést és alapanyagokat, valamint az üzemeltetés költséghatékony.

2.1.1 Agyagásványok, mint adszorbensek

Az agyagásványok szialitos mállás során keletkező kolloidális szemcseméretű alumínium-hidroszilikátok (Szederkényi 1994). Szerkezeti felépítésük szerint rétegesek (filloszilikátok). Az agyagásványok egy része a 2:1 típusú (TOT) rétegszilikátokhoz tartozik. Felépítésük két különböző szerkezeti egység kombinációjából áll. Az egyik egy tetraédes egység, melyben egy központi Si^{4+} köré négy O^{2-} kapcsolódik. Ezek a $[\text{SiO}_4]^{4-}$ egységek a rétegszilikátokban három oxigénen keresztül lemezzé kapcsolódnak. A második egység egy oktaédes szerkezet, melynek a központjában egy Al^{3+} kation áll, mely köré hat oxigén, illetve hidroxidion rendeződik (Szántó 1987). Gyakran előfordul, hogy izomorf szubsztitúcióval egy másik, hasonló méretű ion helyettesíti a kationt, így a tetraédes egységben a Si^{4+} -ot Al^{3+} , míg az oktaédes egységben az Al^{3+} -ot Mg^{2+} , vagy esetleg Fe^{2+} és Fe^{3+} cseréli ki. Ezek a helyettesítések ahhoz vezetnek, hogy negatív felületi töltésfelesleg

alakul ki. Ez a negatív felületi töltés adja az agyagásvány kationcserélő kapacitását (Stankovic és munkatársai 2011; Balázs és munkatársai 2008). A 2:1 típusú rétegszilikátban az oktaéderes réteg két tetraéderes réteg között helyezkedik el, és a tetraéderes rétegek egymással szembefordulnak (1. ábra).



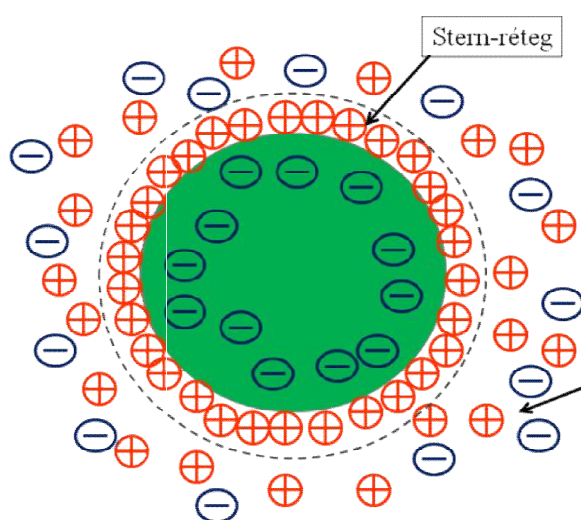
1. ábra. TOT szerkezetű rétegszilikát sematikus ábrája (Szakáll 2011)

A rácscsokkok közötti térben található, általában cserélhető kationoktól függően változnak a rétegek közötti kötőerők. Amennyiben adott felületegységre nagyszámú töltés jut, akkor az ásványban a kationok nem cserélhetők, és az ásvány expanzióra sem lesz képes, a kötőerők nagysága miatt. Ebből adódóan a kationcsere kapacitás kicsi lesz. Gyenge kötőerők esetén viszont az interlamelláris kationok is kicserélhetőek, így a kationcsere kapacitás nagyobb lesz (Balázs és munkatársai 2008).

Az agyagásványok vizes oldatban kolloid rendszert alkotnak (pl. Febex bentonit szemcsemérete 10-300 nm közötti – Plaschke és munkatársai 2001), ennek következtében fő jellemzőjük, hogy a tömegükhöz képest rendkívül nagy a fajlagos felületük. A kolloid sajátságait a részecske mérete, nem pedig az anyag minősége határozza meg.

Mivel maga a „kolloid” jelző egy méret tartományt (1-500 nm) jelöl, ezért a kolloidok alapvetően többfélék lehetnek. Csoportosíthatók: pl. alakjuk (pálcika, gömb stb.), részecskék felépítése (természetes, vagy szintetikus anyagok), illetve töltése (anionaktív, kationaktív, nemionos vagy amfoter) alapján. Ha a részecskék felületén ionok, ionizált csoportok vagy poláris molekulák vannak, akkor külső hatás nélkül is poláris felületű (anionaktív, vagy kationaktív) a kolloid. Ez attól függ, hogy a felületi töltések zömmel negatívak vagy pozitívak-e. (Az agyagásványok elektronegatív jellegűek. Ezért a kolloidrészecskét úgy

tekintjük, mintha a felületén csak negatív töltések lennének.) A kolloid magja körül hidratburok alakul ki, amely a dipólusként viselkedő vízmolekulákból és a kolloid töltésével ellentétes ionokból áll. Vizes szuszpenzióban a kolloidok felületén adszorbeált kationok és a folyékony fázis között dinamikus egyensúly jön létre. Az adszorbeált kationoknak térbeli kiterjedésük is van, ezért a közvetlenül a részecske felületén kötött kationok száma korlátozott, nem elegendő a teljes töltés kompenzálásához. Így a felülettől távolabbi helyeken is találhatók adszorbeált kationok, azonban a felülettől távolodva exponenciálisan csökken a koncentrációjuk, az anion koncentráció viszont növekszik. Bizonyos távolságban a részecske elektromos tere már nincs hatással az ionok eloszlására. Ezekből következik, hogy a felülethez közel eső kationok erősebben kötődnek, mint a távolabbi kationok (ko-ionok).



2. ábra Kolloid részecskék felületi töltésviszonyainak – Stern-réteg és diffúz-réteg – sematikus ábrája

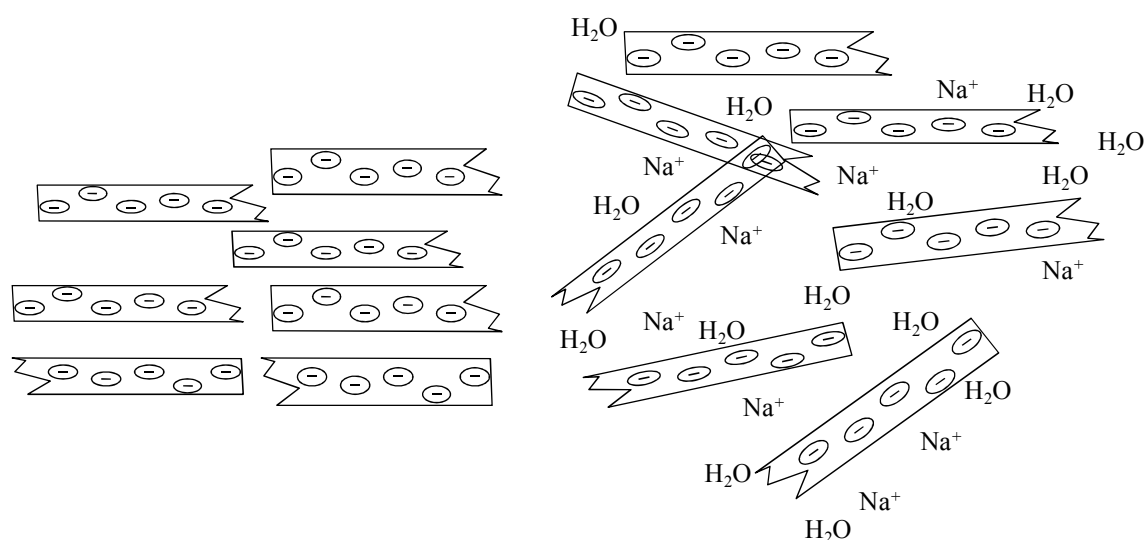
Ezért a felület közelében a részecskék viszonylag nagy koncentrációban és a térben rendezetten helyezkednek el – ez a Stern-réteg, vagy tapadó réteg – míg a felülettől távolabb kisebb a vonzóerő, megnövekszik a ko-ionok kinetikus energiája, az eloszlás pedig kevésbé lesz rendezett, ez a diffúz réteg (2. ábra) (Stefanovits és munkatársai 1999).

Nagy felületegységnyi töltés esetén tehát az agyagásvány nem képes expanzióra. Ennek eredménye, hogy csak a külső felület lesz elérhető, a rétegek közti kationok nem lesznek cserélhetőek, a kationcsere kapacitás (CEC) is kicsi lesz. A kationcsere kapacitás tehát az agyagásvány egyedi jellemzője, függ az agyagásvány kitermelési helyének geokémiai jellemétől, összetételétől és szerkezetétől.

2 táblázat. Néhány bentonit összetétele és kationcsere kapacitása

agyagásvány	összetétele (tömeg %)							kationcsere kapacitás (CEC) mmol/g	forrás
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO		
Resadiye (Töröko.)	60,22	17,81	2,52	3,14	1,12	3,39	2,22	0,76	Tabak és munkatársai 2007
Wyoming (USA)	48,35	12,15	8,26	3,65	2,39	6,68	5,47	0,92	Tabak és munkatársai 2007
Greda (Bosznia-Hercegovina)	58,6	24,8	2,89	nincs adat	0,27	2,60	2,13	0,90	Stankovic és munkatársai 2011

Azonban ha a kötőerők gyengébbek, a rétegszilikát képes lesz expandálódni, ezáltal a belső felülete is elérhetővé válik, ami egyben a rétegek közötti kationok cseréjét is lehetővé teszi. Az agyagásvány expanziója elérhető például vízben történő duzzasztással (3. ábra), ezáltal a belső (rétegek közötti) felület is elérhetővé válik az adszorpció számára.



3 ábra A vízben történő duzzasztás sematikus modellje (saját ábra)

Példaként a 3. táblázatban látható egy nagy töltéssűrűségű (illit) és egy kis töltéssűrűségű, a későbbi kísérleteim során használt (montmorillonit) agyagásvány néhány – az adszorpció szempontjából releváns – tulajdonságának összehasonlítása.

3.táblázat A montmorillonit és az illit összehasonlítása adszorpció és kationcsere tulajdonságaik alapján (Balázs és munkatársai 2008)

Rétegszilikát	Illit	Montmorillonit
Jellemző rétegeközi kation	K^+ , fixált, dehidratált	Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , hidratált, cserélhető
A réteg töltése szerkezeti egységenként	0,6-0,9	0,2-0,4
Kationcserekapacitás, C.E.C., mmol/g, számolt/mérhető	1,6-2,3	0,7-1,1
	0,1-0,4	0,7-1,2
Fajlagos felület, a_s , m^2/g	70-120	600-800
Felületi töltéssűrűség, σ_0 , $\mu\text{ekv}/m^2$	1,2-5	0,7-1,6
Rétegtávolság, d_L , nm szárazon/vízben	1,01	0,99-1,18
	1,01	1,98-végtelen
Duzzadás vízben	nincs	szélsőségesen nagy mértékű

A felületi töltéssűrűség meghatározza az adszorpció szempontjából lényeges további paramétereket, így az agyagásvány anyagi minőségének, szerkezeti és töltés paramétereinek ismeretében jó közelítéssel kiválasztható a további vizsgálatokra érdemes, megfelelő adszorpciós tulajdonságokat mutató anyag. A nagyobb felületi töltéserősség az aggregációnak kedvez, a rácsszerkezet stabil, ezért vízben csak gyengén duzzad. A rétegek közötti hozzáférhető rés szűk, ez akadályozza az eltávolítandó molekula migrációját az interlamelláris térbe. Így az adszorpció számára csak kis felület válik elérhetővé (Neumann és munkatársai 2002).

Az adszorpció szempontjából a duzzadó agyagásványok további vizsgálata a célszerű. Az ilyen típusú agyagásványok felületének – az adszorpció növelése érdekében végzett – kezelése számos tanulmányban volt a vizsgálatok tárgya. A bentonit termikus stabilitása és általános adszorpciós jellemzői miatt mind katalizátorként, mind adszorbensként jól használható. A 2 μm -nél kisebb frakció egyásványos (monomineralikus) összetételű mutat – amely a felületmódosításhoz előnyös, mivel az egyásványos felületen az könnyebben kivitelezhető, mint vegyes ásványi összetétel mellett (Stanković és munkatársai 2011). A természetes agyagásvány felülete kezelhető fpl. mágneses részecskékkal, savval, lúggal, vagy tenzidekkel – esetleg ezek kombinációjával (Ghosh és Bhattacharyya 2002; Jovanović és Janačković 1991; Brezovska és munkatársai 2004; Orolínová és Mockovčiaková 2009; Bhattacharyya és Gupta 2006). Orolínová és Mockovčiakovákét különböző hőmérsékleten (20 és 85 °C) szintetizált – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -al módosított – magnetizált bentonitot. A szerkezetvizsgálati eredmények alapján megállapították, hogy 85 °C-on a magnetizáció nagyobb mértékű, mint az alacsonyabb hőmérsékleten előállított bentonit esetében (Orlínová és Mockovčiaková 2009). Jovanović és Janačković munkájukban megállapították, hogy az általuk vizsgált természetes bentonitnak, 2 M HCl-dal történő kezelése optimális porozitást és adszorpciós képességeket biztosít gázok adszorpciójához (Jovanović és Janačković 1991). A sav-aktivált bentonit pórusszerkezet vizsgálatakor Brezovska és munkatársai arra a megállapításra jutottak, hogy a szerkezetváltozás egyértelműen kimutatható. A természetes bentonittal összehasonlítva a sav-aktivált bentonit pórustérfogata kisebb, a szárítás után maradó víz mennyisége limitálja az eltávolítani kívánt (aromás) molekula beépülését az adszorbens pórusaiba. Ezzel együtt a természetes bentonit pórusszerkezet homogénebb, mint a sav-aktiválté (Brezovska és munkatársai 2004). Toor és Jin szintén vizsgálták a savas aktivizálás hatását, kiegészítve, illetve helyettesítve, egy termikus aktivizálással. Az adszorbens vizsgálatakor megállapították, hogy az aktiválás (módszertől függően) 150-250 %-kal fokozta az agyagásvány adszorpciós kapacitását a vizsgált anionos festékmolekulára (Toor és Jin 2012). Az aktiválás Na^+ ionokkal is lehetséges. Bhattacharyya és Gupta Cu(II) eltávolításához használtak felületmódosított agyagásványt, ahol az agyagásvány felületét az organofilizálás előtt NaCl-dal kezelték (a teljes Na^+ ion telítettség eléréséhez). Ezt követően egyedi kezelésnek vetették alá felhasználás előtt a vizsgált agyagásványokat (többszörös mosás volt szükséges a Cl^- ionok eltávolítása érdekében, majd a tenziddel történő telítés után szárítás és kalcinálás is következett). A szerzők szerint a vizsgált módszer a Cu(II) ionok eltávolításában nem mutatott nagy

hatékonyságot, mivel a kationos tenzid blokkolja a negatív felületi kötőhelyeket (Bhattacharyya és Gupta 2006). Ghosh és Bhattacharyya tanulmányában metilénkék adszorpcióján keresztül vizsgálta kaolin agyagásványból készített adszorbensek kationcsere kapacitását. Munkájukban összehasonlították a nyers kaolin, a tisztított (H_2O_2 -s mosással) kaolin, a kalcinált nyers kaolin, a kalcinált tisztított kaolin, a NaOH-dal kezelt nyers és a NaOH-dal kezelt tisztított kaolin kationcsere kapacitásának változását. Ez alapján megállapították, hogy a kiindulási nyers kaolin kationcsere kapacitásához (0,262 mmol / g) viszonyítva a H_2O_2 -dal mosott kaolin (0,285 mmol / g) és a H_2O_2 -dal mosott és kalcinált kaolin (0,308 mmol / g) kationcsere kapacitása nőtt, a többi kezelés esetében csökkent (Ghosh és Bhattacharyya 2002). A szakirodalom áttekintése után megállapítható: az adszorpció az adszorptívum minősége szerint specifikus folyamat (Patzkó 1998).

A tapasztalatok azt mutatják, hogy a kationos tenziddel történő kezelés a kevésbé poláros szerves anyagok eltávolítására jobban használhatóak. A tanulmányokból kiderül, hogy összefüggés van a hexadecil-timetil-ammónium-bromid (HTAB) jelenléte, adszorpcióbeli viselkedése és a határfelület szerkezete között. Az organofilizált bentonit határfelülete, pórustérfogata és felszíni fraktáldimenziója csökken (a felszíne szabályosabbá válik) a jelenlévő HTA^+ ion mennyiségének növekedésével. Mivel az adszorpció hatékonysága az eltávolítani kívánt vegyülettől is függ – így a fenol adszorpciójában nincs egyértelmű kapcsolat a határfelület szerkezete és az adszorpciós kapacitás között (Zhu és Zhu 2008). Mindezek ellenére a fenol adszorpcióját elősegíti a kationos tenzid jelenléte. Röntgendiffrakciós vizsgálattal kimutatható, hogy a fenol megkötődés növekedésének a hátterében a HTAB-nak az agyagásvány lemezekre gyakorolt hatása áll. Az agyagásvány lamellák közé épül be, mint pillérező ágens, ezzel – egy lényegesen nagyobb felületet elérhetővé téve – okozza a fenol adszorpció növekedését (Al-Asheh és munkatársai 2003). Ezzel a megállapítással egybecseng Jiang és munkatársai munkája is, amelyben megállapítják, hogy a HTAB-vel módosított adszorpciós kapacitása fenolra nézve összefüggésben van a lamellák pillérezésével és az elérhető felülettel, ugyanis amíg a vizsgált nyers montmorillonit felülete $40 \text{ m}^2 / \text{g}$, addig a HTAB-vel kezelté $71 \text{ m}^2 / \text{g}$ (Jiang és munkatársai 2002).

2.1.2 Polialumínium-kloridok, mint adszorbensek

A polialumínium-kloridok szervesetlen polimerek, amelyek alumíniumsók lassú titrálásával állíthatók elő – mialatt pozitív töltésű alumíno-hidroxi polimerek alakulnak ki. A

polimerek / monomerek aránya és stabilitása az előállítási feltételektől függenek (Wang és munkatársai 2002). A polimerek alumínium-klorohidrát ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$), általános képlettel $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$ egységekből állnak. A monomer egységek előállítása alumínium, vagy valamilyen alumínium tartalmú vegyület és HCl reagáltatásával történik.

Az alumíniumtartalmú oldatokban az alumínium hidrolízise az alábbiak szerint játszódik le (a kiindulási hidratált $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ hidrolízise) (Gregory és munkatársai 2001):



Ezek az anyagféleségek híg vizes oldatban különbözőképpen oszlanak meg.

Míg 4-4,6 pH-nál az Al^{3+} domináns, addig pH 5,2 felett már 100 %-ban az $\text{Al}(\text{OH})_3$ van jelen (Schofield és Taylor 1954).

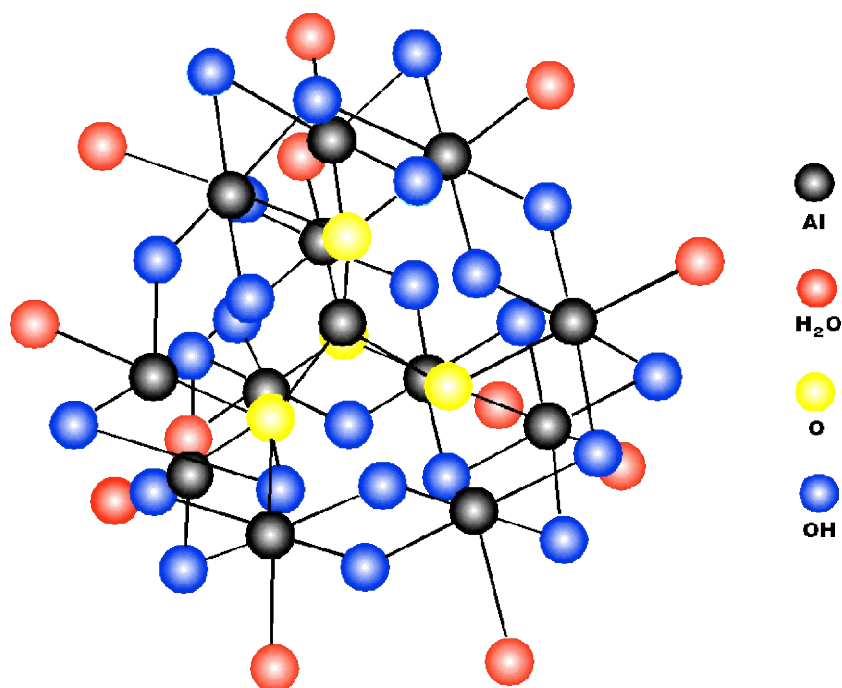
Az alumíniumionok hidrolízisét, és az azt követő polimerizációt általános formában is felírhatjuk:



Az oldatban keletkező spícieszek fajtájának fő meghatározó tényezője a pH, valamint ezen kívül az oldat alumínium tartalma.

A polialumínium-klorid oldatokban a már ismertett összetételek fordulnak elő. Az Al_{13} -as egységek az oktaéderek élei mentén összekapcsolódhatnak és különböző egyenes és elágazó láncokat alakíthatnak ki. Erre a Keggin szerkezet (4. ábra), ad lehetőséget.

A formációban a tetraéderes AlO_4 egységet 12 oktaéderes AlO_6 veszi körül. A szerkezetnek 5 izomerje van, melyek abban térnek el egymástól, hogy három oktaéderes egységet síkban elforgatunk 60° -al ("Disposal of Waterworks Sludge" 1973). A szerkezet alkotta háló kialakulása az alapja a polialumínium-kloridok alkalmazásának a víztisztításban, mint koagulátorok (Sarpola 2007). Fontos tulajdonsága ezen vegyületeknek a bázicitás, amely megadja a hidroxid / alumínium arányt. A bázicitás értékét egy $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$ szerkezetű PAC esetén az $m / 3n$ bázicitás képlet adja meg. A PAC alapú koagulálószerrek – főként a magasabb bázicitásúak – a vízkezeléshez megfelelő, előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek (Boa 2006), ugyanis ezeknek a vegyületeknek a felhasználása kevésbé pH- és hőmérsékletfüggő (a természetes vízi környezet paraméterein belül).



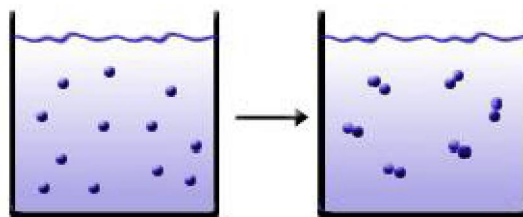
4. ábra Keggin szerkezet (Claus Kynding Jensen 1998)

A kisebb bázicitású polialumínium-klorid vizes oldatában alacsony pH-n (≈ 4) a monomerek, pH 7 és 8-as értéknél a polimerek jelennek meg. A nagy bázicitású PAC vizes oldatában ezzel szemben már alacsony pH-n ($\approx 4,5$) is a polimerek, illetve a hosszabb polimer láncok és kolloidok jelennek meg. Ugyanez tapasztalható 7-es pH értéknél is. 8-as pH értéknél a hosszabb láncú polimerek és/vagy kolloidok százalékos aránya kissé visszaesik az átlagos méretű polimerekéhez képest, azonban százalékos arányuk még így is lényegesen nagyobb, mint a monomerek százalékos aránya. Adszorpciós képességük egyrésről a Keggin szerkezet alkotta hálónak, más résről a PAC destabilizáló képességének köszönhető (Barkács és munkatársai 1995). Ennek következtében a vízben oldott molekulák közötti taszító erő csökken, koagulációs képességük nő, a Keggin szerkezet alkotta háló, mint koagulációs mag működik közre – amelyen így egy felületi megkötődés, adszorpció alakul ki. Az egyszerű, sokrétű alkalmazhatóságuk és kedvező áruk miatt (1,07-2,10 USD / 1000m³ víz tisztítása) a vízkezelésre alkalmas vegyületek, gyakran alkalmazzák őket az ipari- és nagyüzemi víztisztításban (Zarchi és munkatársai 2013).

2.2 Koaguláció, flokkuláció

Az adszorpció önmagában még kevés a hatékony víztisztításhoz. A rendszerhez adalékolt adszorbenst el kell tudnunk választani a tisztítandó közegtől az adszorpció

végbemenetele után. Ezért a tisztítandó rendszerben fontos a megfelelő koaguláció, flokkuláció kialakítása. Ezt az adszorbens mellé adagolt koaguláló-, flokkulálószerrel (pl. tenzidek, polielektrolitok) tudjuk elérni. A folyamat úgy megy végbe, hogy az adszorbens kolloid részecskéi (amelyeken az eltávolítani kívánt szennyező már megkötődött) – bár sűrűségük a víznél nagyobb – nem ülepednek le, hanem lebegnek. Ezek a kisméretű részecskék negatív elektromos felületi töltésűek, egymást taszítják. Spontán összetapadásuk, pelyhesedésük csak igen hosszú idő alatt (hónapok elteltével) megy végbe. A kolloid részecskék eltávolításához a stabilizáló erők megszüntetésére, nagyobb méretű részecskék (aggregátumok) létrehozására van szükség, amelyek már a mechanikai fázis-elválasztási módszerekkel a víztől elkülöníthetők. A koaguláció (vagy más néven aggregáció) a vízkezelés során a kolloid részecskék destabilizálását jelenti, amely a részecskék közötti taszítóerő csökkenésének, illetve megszűnésének hatására következik be. Ez a folyamat lejátszódhat például elektrolitok, koagulátorok hatására, anélkül, hogy kémiai reakció menne végbe. Ez által a rendszer diszperzitásfoka csökken, tehát a részecskeeloszlás térben inhomogénné válik. A folyamat lejátszódásával koherens és inkoherens rendszerek alakulhatnak ki. A koherens rendszerek a másodlagos részecskék összekapcsolódásával keletkeznek, ezekre jellemző, hogy az összekapcsolódás miatt összefüggő vázat alkotnak (gél szerkezetűek), és időben állandóak. Ha az aggregáció során inkoherens rendszer képződik, az azt jelenti, hogy laza, pelyhes szerkezetű másodlagos részecskék keletkeznek, melyekből a durvább részecskék idővel kiülepednek. Ez más néven a flokkuláció (5. ábra), a képződő részecskék pedig a flokkok.



5. ábra. A flokkuláció sematikus ábrája

A flokkuláció pelyhelyképződés, a destabilizált (koagulált) részecskék további összekapcsolódása nagyobb halmazokká. Gyakorlatban azonban a flokkulálás alatt a szuszpenzióknak makromolekulás anyagok (pl. polielektrolitok) hatására történő koagulálását értjük (Szántó 1987).

Koagulálószerként leggyakrabban tenzideket, vagy polielektrolitokat alkalmaznak. A tenzidek asszociációs kolloidok, melyek fizikai-kémiai tulajdonságainak koncentrációfüggése eltér más oldatokétól. Kis koncentrációk esetén a koncentrációval arányosan változik a(z):

- felületi feszültség
- fajlagos és ekvivalens vezetőképesség
- ozmózisnyomás
- gőznyomáscsökkenés
- fagyáspontcsökkenés.

A nemionos tenzidek úgy viselkednek, mintha kis molekulájú, nem disszociáló vegyületek lennének, az ionosak pedig elektrolitokként. Nagy koncentrációknál a tulajdonságok jelentősen eltérnek. Ha a tenzid koncentrációnak megfelelően figyeljük a már felsorolt fizikai tulajdonságokat, akkor láthatjuk, hogy egy adott koncentrációtartományban minden fizikai tulajdonság egyöntetűen jelentős változást mutat. Ennek oka az, hogy az oldatban a tenzid molekulák asszociálnak, és kolloid méretű aggregátumok (micellák) alakulnak ki. Azt a koncentrációt, ahol a görbén a törés bekövetkezik kritikus micellaképződési koncentrációnak (c.m.c. - critical micelle concentration) nevezzük. Ezen a koncentráción az egyedi tenzidmolekulák micellákká állnak össze, a felületi feszültségük csökkentése érdekében. A tenzidek főbb, hétköznapi alkalmazási területei: nedvesítőszer, hidrofobizálószer, diszpergálószer, emulgeálószer, habképző és mosószer (Szántó 1987).

A polielektrolitok disszociált ionos csoportokat hordozó polimerek. Ezek lehetnek természetes eredetűek (DNS), módosított, de természetes származásúak (cellulózszármazékok) és mesterségesek (poli-dimetil-diallil-ammónium-klorid). A polielektrolit láncon lévő ionok karaktere alapján lehetnek polianionok, polikationok és poliamfolitok. Ezeket a töltéseket ellenionok semlegesítik. Ezen kívül, a funkciós csoportok savassága alapján beszélhetünk még erős és gyenge polielektrolitokról, a töltéssűrűség alapján pedig alacsony és magas töltéssűrűségű polielektrolitokról. Mivel ezek a vegyületek rendkívül változatosak, ezért ipari alkalmazásuk is igen széleskörű. Felhasználják őket papírgyártási eljárásoknál, kozmetikai- és gyógyszeriparban, festék- és élelmiszeriparban, ásványok elválasztására és vízkezelésre is (Koetz és Kosmella 2007). Alkalmazásuk azonban csak a maximális körütekintés mellett lehetséges. Bár növelhető ugyan az egyes szerves

molekulák (pl. festékek) eltávolíthatósága, azonban az eltávolítás során visszamaradó polielektrolitok járulékos hatása a nitrifikációs folyamatokra hátrányosan hat (Cooper 1993).

2.3 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOPs)

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (**a**dvanced **o**xidation **p**rocesses) évtizedek óta használatos módszerek, melyek során valamilyen módszerrel (pl. fotolízissel, vagy kémiai úton) oxigént aktiválnak, ezt reagáltatják a lebontandó szennyezővel, illetve a szennyezőket aktiválják és reagáltatják molekuláris oxigénnel – esetleg ezek kombinációja. Jellemző vonása az eljárásoknak a reaktív szabadgyökök (főleg hidroxilgyökök) képzése, amelyek aztán a lebontandó szennyezővel szintén szabadgyökök keletkezése közben reagálnak. A szennyezők teljes mineralizációja (széndioxid, víz, szervetlen anionok, stb.) is elérhető a folyamatban képződő gyökök oxigénbefogásával, ezáltal a gyökökön és peroxidokon keresztül történő átalakulással.

A gyökök előállításának módja alapján többféle módszert különböztetünk meg, pl.:

- ultraibolya (UV) és vákuum ultraibolya (VUV) fotolízis (Jakob és munkatársai 1993)
- ózon alkalmazása (Hoigé 1998; Illés 2010)
- ózon és UV sugárzás együttes alkalmazása (Zwiener és Frimmel 2000; Epold és munkatársai 2012)
- H_2O_2 és UV sugárzás együttes alkalmazása (Giri és munkatársai 2010)
- Fenton és foto-Fenton reakciók (Kiwi és munkatársai 1993; Wojnárovits és Takács 2014)
- heterogén fotokatalízis (Litter 1999; Giri és munkatársai 2010)

Az UV fotolízis során gerjesztett állapotú részecskék képződnek elsődlegesen, melyek vagy átalakulnak, vagy elvesztik energiájukat. A VUV besugárzás abban különbözik az UV fotolízistől, hogy nagy energiája révén képes a legtöbb kémiai kötés felszakítására, főleg a víz, vagy levegő oxigénjének felszakítására (Oppenländer 2003; Illés és munkatársai 2010). Munkám során a nagyhatékonyságú oxidációs módszerek közül a fotolízissel és az ózonozással foglalkoztam, a továbbiakban ezt a két módszert tárgyalom bővebben.

2.3.1 Fotolízis

Azokat a kémiai reakciókat, melyek során a fotonok abszorpcióját követően kémiai változás történik, fotokémiai reakcióknak nevezzük. A fotonok energiájukkal és hullámhosszukkal (a Planck összefüggés alapján) jellemezhetőek (Atkins 2002).

$$2. \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$E = \text{energia (J)}$

$h = \text{Planck-állandó } (6,62 \times 10^{-34} \text{ Js})$

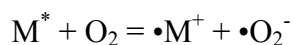
$\nu = \text{a besugárzás frekvenciája (s}^{-1}\text{)}$

$c = \text{fénysebesség } (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$

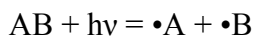
$\lambda = \text{sugárzás hullámhossza (nm)}$

Ha egy rendszer molekuláit elegendő energiájú fotonokkal sugározzuk be, akkor azok gerjesztődnek, illetve kötéseik felszakadhatnak.

Az aktív gyökök két módon képződhetnek. Ennek egyik módja a gerjesztési folyamatban képződő energiadús köztitermékek és a környezetben jelenlévő oxigén közötti elektron-átviteli reakció:



A gyökképződés másik módja a homolitikus kötésfelszakadás:



A gyökök forrása lehet a kezelendő célvegyület, a bontás során adagolt oxigén, valamint - VUV fotolízis esetében - az oldatban jelen levő víz is. A fotokémiai átalakulás sebessége több tényezőtől függhet. Ezek a tényezők döntően a gerjesztő sugárzás energiája és intenzitása, a jelenlévő oxigén koncentrációja, a közeg fényelnyelő képessége és kvantumhasznosítása. Egy fotokémiai reakciót döntően annak kvantumhasznosítási tényezője (Φ) írja le, ami definíció szerint megfelel az adott folyamat szerint reagáló molekulák számának és a rendszer által abszorbeált fotonok számának hányadosával:

$$3. \quad \Phi = \Delta n / N_a$$

ahol

Φ – kvantumhasznosítási tényező

Δn – átalakuló molekulák száma

N_a – a rendszer által abszorbeált fotonok száma

Ha

$\Phi < 1$: léteznek a vizsgált fotokémiai transzformációval párhuzamosan nem degeneratív, dezaktivációs folyamatok,

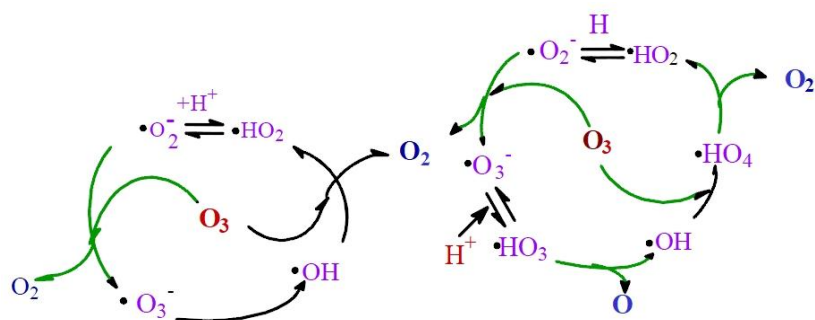
$\Phi = 1$: minden abszorbeált foton a reakció partner egy molekulájával lép reakcióba,

$\Phi > 1$: egy foton elnyelődése több molekula elbomlását idézi elő, valamilyen láncreakció feltételezhető (Oppenländer 2003).

A szakirodalomban a módszert vizsgálták többféle szerves szennyező bontására, mint pl. fenol (Jakob és munkatársai 1993; Litter 1999) valamint nem szteroid gyulladáscsökkentő gyógyszerek maradványainak bontásában (Illés és munkatársai 2010; Szabó és munkatársai 2011).

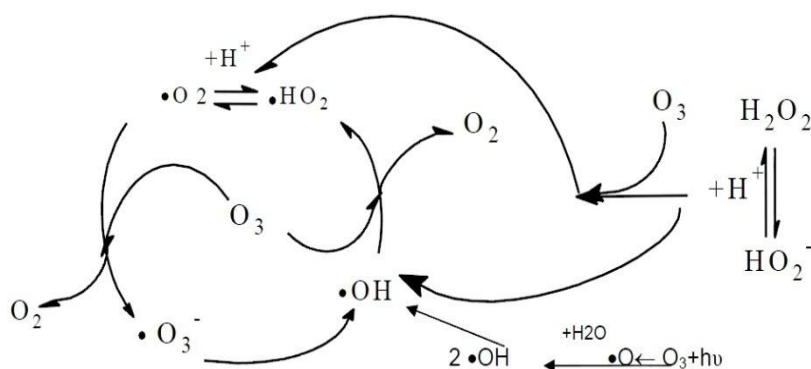
2.3.2 Az ózon bomlása

Az ózont a XX. század elején kezdték el használni vízkezelésre, fertőtlenítésre és a táplálék frissen tartására. Halske és Siemens 1902-ben alapította Németországban az első olyan létesítményt, amely az ivóvíz fertőtlenítését és tisztítását ózonnal végezte (Erlwein 1902). Az ózonos technológia - a klórozást részben kiváltva - manapság viszonylag elterjedt eljárás a víz tisztítására és fertőtlenítésére (Hoigné 1998). Magyarországi vízművekben is van példa nagyüzemi ózonos vízkezelési eljárás használatára (Fővárosi Vízművek Csepeli Ivóvízműve, a Tiszamenti Regionális Vízművek Balmazújvárosi Vízműve, és a Szolnoki Víz- és Csatornaművek Koncessziós Zrt. Vízműve). Mivel az ózon standard redukciós potenciálja +2,08 V, így önmagában is erélyes oxidálószer (Crittenden és munkatársai 2012). Az ózon közvetlenül vagy a bomlása során keletkező gyökök révén reagál a szennyezőkkel. Hatékonysága jelentős mértékben növelhető minden olyan folyamattal, ami a gyökképződést elősegíti, és a reakcióutak arányát a gyökös folyamatok irányába tolja el (Dombi és Ilisz 2000). Az ózon bomlása gyökös mechanizmusú láncreakció. A bomlás mechanizmusára különböző modellek készültek, amelyek közül a Tomiyasu, Fukutomi és Gordon (TFG) (Tomiyasu 1985) és a Staehelin, Bühler, Hoigné (SBH) (Staehelin 1982; Bühler és munkatársai 1984) által alkotott modellek általánosan elfogadottak (6. ábra).



6. ábra: Az ózon bomlása: bal oldalon a TFG, jobb oldalon az SBH modell (Dombi 2006)

A két modell közötti különbség, hogy az SBH modell szerint bizonyítottan keletkeznek $\cdot\text{HO}_4$ gyökök, egyébként a $\cdot\text{OH}$ $\cdot\text{HO}_2$ ($\cdot\text{O}^{2-}$) $\cdot\text{O}_3^-$ ($\cdot\text{HO}_3$) gyökök mind a két modellben megtalálhatóak. Az ózon bomlásának elősegítésére gyakran alkalmaznak más anyagokat, illetve a bontási hatékonyság növelése érdekében más módszerekkel kombinálva is használják. Legelterjedtebb az UVés/vagy H_2O_2 alkalmazásával történő kombináció, az alábbi modell szerint (7. ábra)



7. ábra: Az ózon bomlásának elősegítése H_2O_2 -al vagy UV sugárzással (Dombi 2006)

Kusic és munkatársai fenol bontását (100 mg / L kezdeti koncentrációjú fenol – $8,01 \times 10^{-2}$ g / L TOC) vizsgálták UV és O_3 alapú eljárásokkal. Munkájukban a fenol bomlási időn (50 %-os bomlás), a végső TOC tartalom és a várható költségeken keresztül állítanak fel rangsort az egyes módszerek között – amelyek közül a vizsgált paraméterek alapján a sima ózonnal történő bontás a leghatékonyabb (Kusic és munkatársai 2006).

Általánosan elmondható, hogy az aromás vegyületek gyűrűnyílását követően a képződő termékek lehetséges átalakulási sorrendje a következő: mukonaldehid \rightarrow mukonsav \rightarrow fumársav/maleinsav \rightarrow oxálsav \rightarrow hangyasav \rightarrow szén-dioxid. Az ártalmatlanításnak ez a

módja hatékonyan alkalmazható a toxikus aromás vegyületek bontására, tekintettel arra, hogy az átalakítás végterméke – a szén-dioxid – nem toxikus vegyület.

3. Célkitűzés

Jelen munkám célja, a termálvizekben is előforduló szerves vízszennyezők eltávolíthatóságának vizsgálata (különös tekintettel a fenol jellegű vegyületekre, azok toxikus hatása miatt – Saha és munkatársai 1999; Megharaj és munkatársai 1991; Abdollahi és munkatársai 2014) – adszorpciós, nagyhatékonyságú oxidációs és kombinált módszerek segítségével. A munka során vizsgáltam egyedi szennyezők eltávolíthatóságát, valamint a valós rendszerekhez közelebb álló több szennyezős rendszerek viselkedését. Tekintettel arra, hogy a valós termálvizekben mind a fenol jellegű vegyületek, mind pedig a humin anyagok zömében együtt fordulnak elő – a huminsav rendszerbeli jelenléte és interakciói mindenképpen vizsgálatot érdemelnek (Joo és munkatársai 2008; Shen 2000).

A kísérleti munka célja, hogy több különböző kezelési módszerben, a modellvegyületeken keresztül meghatározzam a szerves anyagok koncentrációváltozását. További célom volt a rendszer paramétereinek változásán keresztül (adszorbens jellege, módszer, kezdeti koncentrációk, a bevitel sorrendje, kezelési idő változtatása, a pH változása) megtalálni a leghatékonyabb eltávolítási módszert, és esetleg több alternatív módszer kidolgozása, amely a kis koncentrációban ($\approx 10 \text{ mg / L}$) jelen levő szennyezők eltávolítására alkalmas. Az eredmények alapján várhatóan következtetést lehet levonni arra vonatkozóan, hogy a reakcióelegyben mely anyagok versengenek az adszorbens felületi helyeiért, több szerves anyag hogyan befolyásolja (javítja/rontja) a másik eltávolíthatóságát, ami ezáltal olyan információt szolgáltat, melyet a későbbiekben, elsősorban költséghatékonyságot megcélzó kutatásokban lehet alkalmazni.

Fontos szempont, hogy az eljárás gazdaságos legyen, a felhasznált anyagok olcsók és környezetbarátok legyenek, továbbá, hogy az adszorpciós-koagulációs eljárások során felhasznált agyagásványok, polialumínium-kloridok, tenzidek és polielektrolitok olcsón előállíthatóak, gazdaságosak legyenek. Ezen kívül szükséges a kombinált eljárások alkalmazása, amennyiben az adszorpciós kezelés önmagában elégtelen eredményt mutat.

4. Kísérleti rész

4.1 Az alkalmazott anyagok és módszerek

4.1.1 Modellszennyezők és mátrix

Adszorpciós kísérleteim egy részét ionmentes, más részét modellezett, illetve valós termálvízben végeztem. (Az ettől eltérő vízmodell alkalmazását az aktuális kísérletnél mutatom be.)

A modell termálvíz előállítása – az alábbi sók ionmentes vízhez való adagolásával történt: NaHCO_3 – 2259,9 mg / L, MgSO_4 – 17,3 mg / L, KCl – 20,9 mg / L, CaCl_2 – 19,1 mg / L, FeCl_3 – 2,7 mg / L, NH_4Cl – 53,5 mg / L, NaCl – 93,5 mg / L.

Az így előállított modelltermálvíz pH-ja 8,15 volt, a fajlagos vezetőképessége pedig 2630 $\mu\text{S} / \text{cm}$. Összetétele több szentesi és egy kisteleki (a B-46-os) termálkút összetevői alapján – egy általános középértéket figyelembe véve (forrás: <http://www.webtravel.hu/hun/gyfurd.htm>) lett megállapítva. A kísérletekhez felhasznált valós termálvíz a kisteleki B-46-os számú termálkútból származott. Ennek a termálvíznek 7,59 a mért pH értéke, fajlagos vezetőképessége 1594 $\mu\text{S} / \text{cm}$. Számottevő kationok a Na^+ (362 mg / L), az NH_4^+ (8,4 mg / L), a K^+ (9,1 mg / L), a Ca^{2+} (7,2 mg / L) és a Mg^{2+} (2,3 mg / L). Anionok közül a HCO_3^- (982 mg / L), a Cl^- (37 mg / L), SO_4^{2-} (14 mg / L) és a F^- (1,3 mg / L) jelentős koncentrációjú. A víz TOC tartalma 5 mg / L és fenolindexe 630 $\mu\text{g} / \text{L}$.

A kísérletek során használt szerves modellvegyületek a következők voltak: metil narancs (MeO - Spektrum-3D) és indigó kármin (INC - Sigma-Aldrich, 95 %) anionos karakterű festékek, timol (T - Sigma-Aldrich 99 %), fenol (F - Spektrum-3D, puriss) és huminsav nátrium sója (SH - Sigma Aldrich, 95 %).

4.1.2 Az agyagásvány alapú adszorbenshez tartozó anyagok és módszerek

Különböző típusú agyagásványokat (nátrium-bentonitokat) használtunk adszorbensként: 1. Nátrium-bentonit (SBS - Süd-Chemie AG, CEC = 0,80 mmol / g); 2. Wyoming típusú nátrium-bentonit (SPV 200 - AMCOL Specialty, CEC = 0,82 mmol / g); 3. Kunipia-F nátrium-bentonit (Kunimine Industries, Japán, JCSS- 3101, CEC = 1,15 mmol / g) és 4. Deriton (Unikén Kft. Magyarország CEC = 0,888 mmol / g). Ezen agyagásványok fő összetevője a nátrium-montmorillonit.

Az organofilizált agyagásványt két különböző módon állítottam elő:

1. módszer (M1) – Előre organofilizált agyagásvány alkalmazása: A nátrium-montmorillonitot 24 órán át duzzasztottam ionmentes vízben ($c_{\text{szuszp}} = 10 \text{ g / L}$), szobahőmérsékleten. 100 mL hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (HTAB, Sigma-Aldrich, 95 %) kationos tenzid oldatot adtam hozzá cseppenként 300 mL nátrium-bentonit szuszpenzióhoz, folyamatos keverés közben. A HTAB oldat mennyiségét az agyagásvány kationcsere kapacitása alapján számítottam ki, annak 40, 60 és 100 %-os lefedettségét biztosította (0,503, 0,754 és 1,257 g HTAB / 100 mL). A kezelés 5 órán keresztül tartott, miközben a szuszpenzió hőmérsékletét állandó értéken ($60 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on) tartottam. Ez után a szuszpenziót további 16 órán át kevertettem majd szűrtem és mostam (kb. 1 L ionmentes vízzel), az oldott szennyeződések eltávolítása érdekében. Ezt követően történt a szuszpenzió ismételt koncentráció beállítása 10 g / L értékre. Az agyagásvány alapú adszorbensek elnevezésében a módszert és az összetevőket is (módszer neve, alkalmazott agyagásvány neve és a kationos tenziddel lefedett kationcsere kapacitás mértéke – pl. M1-Kunipia-F-100) jelöltem.

Az organofilizált agyagásványt (adszorbenst) *in situ* is elő lehet állítani közvetlenül a szennyvizekben:

2. módszer (M2) – Ionmentes vízben duzzasztott nátrium-bentonit szuszpenziót adtam (a kívánt koncentrációnak megfelelő mennyiségben) a folyamatosan kevertetett, szennyezőt tartalmazó vízhez (tisztítandó oldathoz), majd a kationcsere kapacitás lefedéséhez szükséges, számított mennyiségű HTAB oldatot adtam hozzá a rendszerhez. A két módszer közül a második (M2) használata költséghatékonyabb lehet, amennyiben a kiválasztott agyagásvány a célvegyület eltávolítására megfelelő.

Agyagásványok kationcserekapacitásának (CEC) meghatározása

(Na-acetátos telítés)

A meghatározás alapelve: A vizsgált agyagásványokat Na^+ ionokkal telítettem 8,2-es pH-ra beállított 1 mol / L-es Na-acetát oldattal, majd alkohollal sómentesre mostam, és a Na^+ -ionokat 7,6-es pH-jú 1 mol / L-es NH_4 -acetát-oldattal kiszorítottam.

Vegyszerek, oldatok:

- 1 mol / L-es nátrium-acetát-oldat [$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (közelítő pH: 8,2): 132 g Na-acetátot 1000 ml-es mérőlombikba mértem be, ioncserélt vízzel jelre töltöttem. A pH-

t - szükség esetén néhány csepp 1 mol/L-es NaOH-dal vagy ecetsavval, fenolftalein indikátor mellett lehet beállítani (*pH mérő elektródot használtam*).

- 95%-os etilalkohol
- 1 mol/L-es ammónium-acetát-oldat [$\text{CH}_3\text{COONH}_4$]: 700-800 ml vízhez 75 ml tömény ecetsavat és 68 ml tömény ammónium-hidroxidot adtam, az oldat térfogatát 1 L-re hígítottam, és a pH-ját ammónium-hidroxid és ecetsav adagolásával 7-re állítottam be.

A meghatározás menete:

4 g agyagásványt 50 ml-es centrifugacsőbe mértem be és 33 ml Na-acetát oldatot adtam hozzá. 5 percig rázattam, majd 5 percig 1000-es fordulatszámon centrifugáltattam. Az oldat tisztáját leöntöttem és 33-33 ml Na-acetát-reagens adagolása közben a rázatást, centrifugálást és leöntést még négyszer megismételtem.

A Na-acetátos kezelés után 33 ml 95%-os etilalkoholt adagoltam a centrifugacsőbe, 5 percig rázattam, 5 percig 1000-es fordulaton centrifugáltattam, majd az oldat tisztáját leöntöttem. Ezt az alkoholos kezelést még kétszer megismételtem.

Ezután 33-33 ml ammónium-acetát-oldat adagolásával a rázatást és centrifugálást még háromszor elvégeztem, de az oldat tisztáját ekkor már nem öntöttem ki, hanem egy 100 ml-es mérőlombikba gyűjtöttem össze, majd a lombikot jelre töltöttem.

Ezután lángfotometriásan határoztam meg az oldat Na^+ -ion tartalmát.

Lángfotometriás Na^+ -ion meghatározás:

A meghatározáshoz 0-2-4-6-8-10 mg/L-es kalibráló oldatsort készítettem, valamint a meghatározandó oldatot ezen tartományba hígítottam. (A 4 g talajból a kb. 0,5-1,2 mmol / g CEC értékből adódóan kb. 2-4,8 mmol Na-ion lett leszorítva. Ez kb. 46-110,4 mg Na^+ -ot jelent, melyet a 100 ml oldat tartalmaz, vagyis a meghatározandó oldat kb. 460-1100 mg/L Na^+ koncentrációjú. Ebből adódóan a 100×-os hígítás az agyagásványok többségénél megfelelő lehet, kivéve a nagyon jó minőségű, 1 mmol / g feletti CEC értékű agyagásványokat).

A fentiek alapján meghatároztam a kísérletek során használt két ismeretlen (SBS Südchemie és a Deriton magyar) agyagásvány kationcsere kapacitását. Az SBS bentonit CEC = 0,8 mmol / g és a Deriton CEC = 0,888 mmol / g-nak adódott, három párhuzamos mérés elvégzésével.

4.1.3 A polialumínium-klorid alapú adszorbenshez tartozó anyagok és módszerek

A munka egy részében polialumínium-kloridot használtam: Bopac, nagy bázicitású (UnichemKft. Magyarország), melynek alumíniumtartalma 95-105 g / kg termék és bázicitása $82,0 \pm 2 \%$ (bázicitás = hidroxid / alumínium ionok arányát megadó mérőszám). Koaguláló és flokkulálószerként az agyagásványok mellé kationos karakterű hexadecil-trimetilammónium-bromidot (HTAB, Sigma-Aldrich, 95 %), hexadecil-trimetilammónium-kloridot (HTACl, Sigma-Aldrich $\geq 98\%$) alkalmaztam, illetve polidiallil-dimetil-ammónium klorid (poli-DADMAC) kationos polielektrolitokat (Cyttec Industries Inc., Superfloc sorozatból), az amerikai ANSI/NSF ivóvíz kezelési szabványban megengedett koncentráció tartományon belül (4. sz. táblázat). A polielektrolitok adagolt mennyisége a késztermék egységnyi térfogatra jutó tömegében van kifejezve (mg / L) és 20 tömegszázalékos oldat formájában álltak rendelkezésre.

4. táblázat A kísérletek során használt kationos polielektrolitok néhány jellemzője

Polielektrolit neve	Flokkuláns típusa	Relatív molekulatömeg	Teljes szárazanyag tartalom (%)	Szabvány: U.S. ANSI/NSF Standard 60* (mg/L)
Superfloc C573	Polyamine	Low	49.0-52.0	20
Superfloc C577	Polyamine	Medium	49.0-52.0	20
Superfloc C591	Poly-DADMAC	High	19.0-21.0	50
Superfloc C592	Poly-DADMAC	Medium	39.0-41.0	25

*: ivóvíztisztításban megengedett

A kisebb molekulatömeg $M_w = 100000-200000$ g / mol, míg a nagyobb $M_w = 400000-500000$ g / mol volt. Anionos polielektrolitot is alkalmaztam (Sigma-Aldrich, $(C_8H_7NaO_3S)_n$) melyből a kis molekulatömegű ($M_w = 70000$ g / mol), 30 tömegszázalékos oldat formájában állt rendelkezésre, a nagy molekulatömegű ($M_w = 1000000$ g / mol), 25 tömegszázalékos oldat volt. Nemionos polielektrolitokat is kipróbáltam: Unifloc M20 (Unichem Kft.) és Unifloc D50 (Unichem Kft.).

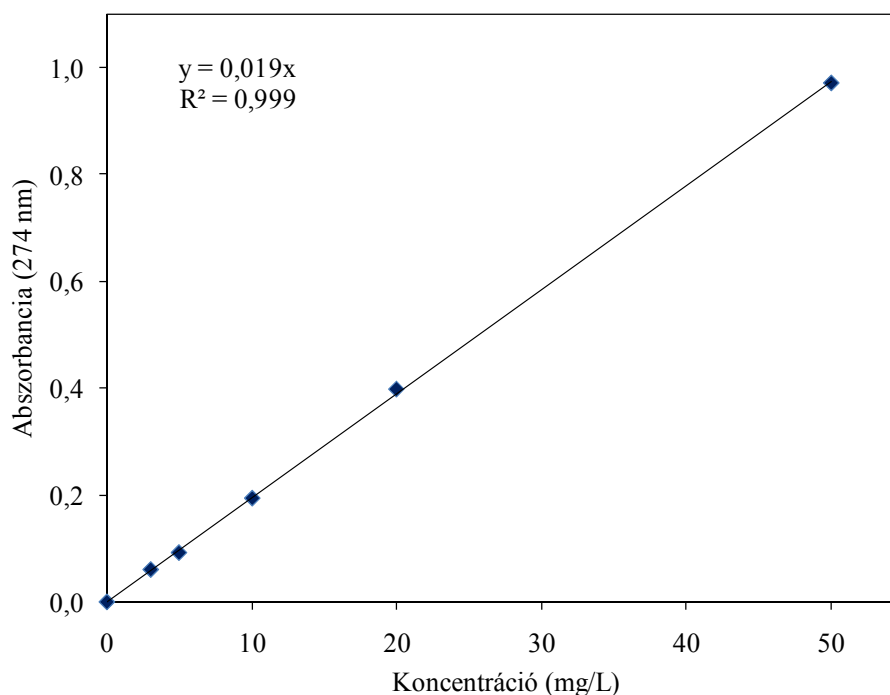
Az adszorpciós kísérleteimet hat-keverőlapátos "jar test" (Velp JLT6) készülékben végeztem. A készülék segítségével egyidejűleg 6 db kísérleti edényben, standardizált módszer szerint van lehetőség a keverési idő és a fordulatszám együttes szabályozására.



8. ábra Hat keverőlapátos VELP JLT6 készülék

A kész adszorbensnek (M1 módszer), illetve az *in situ* (M2 módszer) előállított adszorbensnek a vizsgálandó oldatokhoz történő adagolása nagy fordulatszámú (180 fordulat/perc) keverés mellett történt. Az *in situ* (M2 módszer) esetében az előre duzzasztott agyagásvány megfelelő koncentrációban történő beadagolása után rögtön (30 másodpercen belül) a felületaktív anyag bemérése is megtörtént. Ezután a keverés sebességét 40 fordulat/perc-re csökkentve elkerülhető a képződő pelyhek roncsolódása, és biztosítható a folyadékfázis mozgásban maradása. A 40 perces keverési szakasz után távolítottam el a keverőlapátokat az oldatokból és egy 20 perces ülepítési fázis vette kezdetét, amelynek végén az oldatok tiszta fázisából vettem mintát a visszamaradó modellszennyező koncentrációjának meghatározásához. A polialumínium klorid adszorbenssel végzett kísérletek eredményeinek meghatározását minden esetben szűrés után végeztem, tekintettel arra, hogy ezen kísérletcsoportban a közvetlenül levett felülúszó mérése nem adott kiértékelhető eredményt a csekély ülepedés miatt.

Az eredményeket minden esetben legalább három párhuzamos mérés kiértékelésével állapítottam meg. Az adszorpciós kísérletekben, a visszamaradó modellszennyezők koncentrációját egy *Agilent 8453* típusú UV/látható spektrofotométerrel határoztam meg, megfelelő kvarc küvettában. A megkötődés során az eltávolítani kívánt vegyület nem szenved kémiai átalakulást – az adszorpció hatékonyságát a vizsgált vegyület abszorpciós maximumánál mérhető fényelnyelés változásával jellemeztem (Neumann és munkatársai 2002; Jiang és munkatársai 2002; Gemeay 2002).



9. ábra Timol kalibrációs egyenese

Az egyes vegyületek spektrofotometriás mérése az alábbi hullámhosszakon történt:

5. táblázat. A spektrofotometriás méréseknél használt hullámhosszúságok.

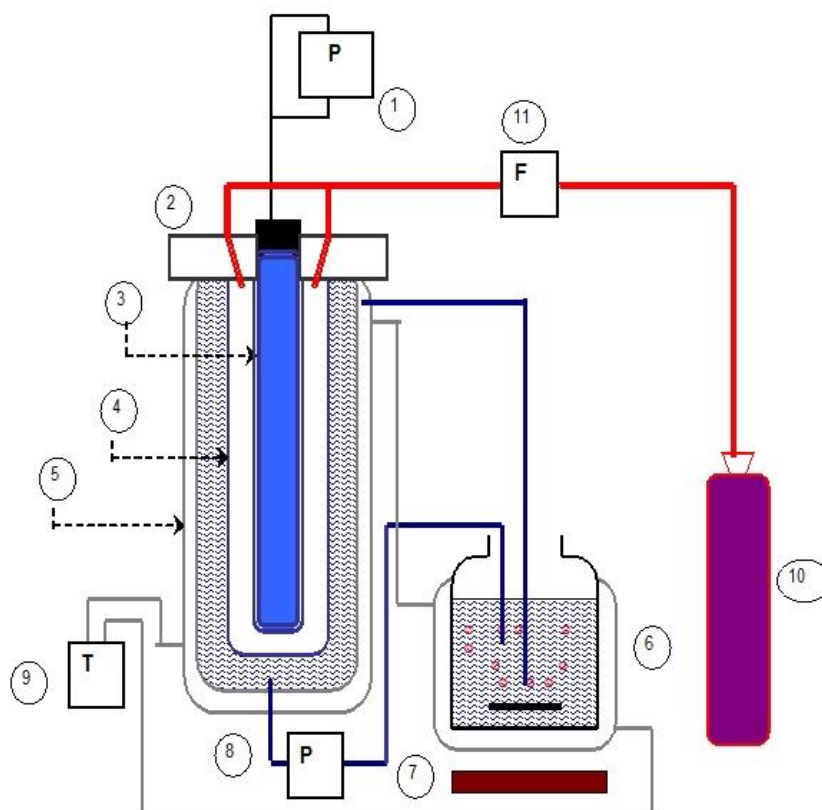
vegyület	hullámhossz (nm)
fenol	270
timol	274
nátrium-humát	300
metilnarancs	463
indigó kármin	610

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárással kezelt mintákban a lebontandó fenol koncentrációjának változása nem követhető spektrofotometriásan, mivel a fényelnyelő köztermékek kialakulása miatt ez jelentősen csökkentené a meghatározás pontosságát. Ebben az esetben *Agilent 1100* HPLC berendezéssel követtem a koncentrációváltozást. A műszer kettős pumpából, mikrovákuumos gáztalanítóból, diódasoros detektorból ($\lambda_{d, \text{fenol}} = 274 \text{ nm}$), termosztált oszlop rekeszből és *ChemStation* adatkezelő szoftverből áll. A kromatográfiás rendszer *Rheodyne Model 7725* injektorból (20 μl -es hurokkal) és *Licosphere*

RP-18 oszlopból áll. Az áramlás sebessége 0,8 mL / perc, az eluens pedig 65:35 térfogat arányú víz-metanol elegy volt.

4.1.4 A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz tartozó anyagok és módszerek

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az UV, az ózon, az UV/H₂O₂ (H₂O₂ – Sigma Aldrich 30 w/w %) és az UV/ózonos eljárásokat alkalmaztam. A reaktor egy tartályból és az UV lámpát tartalmazó reaktortérből állt. Mind a két egység 25°C-on volt termosztálva. A reaktorba az UV lámpa nagytisztaságú kvarcköpenye körül (amely az ózonos összeállítás esetében perforált volt) állandó sebességgel (500 mL / perc) oxigén gázt áramoltattam. Az UV kezelés esetén csak a kisnyomású higanygőzlámpa 254 nm-es fotonjai, illetve az ózonnal történő kezelés esetén ezek mellett a 185 nm-es fotonok is átjutnak, mely lehetővé teszik a gyökök képződését, azok fotokémiai előállítását az oxigén gáz segítségével.



10. ábra A reaktor elvi vázlata: (1) tápegység, (2) teflondugó, gázvezető csővel ellátva, (3) kisnyomású higanygőzlámpa, (4) búra (amely O₃-al történő kezelés esetén perforált), (5) termosztált reakcióedény, (6) tartály, (7) mágneses keverő, (8) perisztaltikus pumpa, (9) termosztát, (10) gázpalack, (11) áramlásmérő

A kezelendő oldatot a tárolótartályból a reaktorba a perisztaltikus pumpa juttatta át. A kezelendő oldat homogenitását mágneses keverő biztosította. A mintavételt a tárolótartály felső nyílásán keresztül pipettával végeztem, majd a minták fenol tartalmát HPLC-vel határoztam meg. A fényforrás egy LightTech ($\lambda_{\max} = 185$ és 254 nm) típusú kisnyomású higanygőzlámpa volt. A lámpa külső átmérője $20,5$ mm és hossza 307 mm. A reaktor vázlata a 10. ábrán látható.

4.1.5 A koncentráció meghatározás és a szerkezet vizsgálat során alkalmazott műszerek

Több vizsgálat során a pH változását is követtem, ahol a pH mérése *Inolab WTW series pH 730* típusú digitális pH / mV eszközzel történt.

A teljes szerves széntartalom (TOC) mérését Euroglas 1200 TOC műszerrel végeztem, a minták felülúszójából $100-100$ mL levételével. A TOC kalibrációs görbe oxálsavas meghatározással készült. A szervesetlen széntartalmat HCl oldattal (37% , $100\ \mu\text{L}$ / 10 mL minta) és 10 percig történő nitrogén átbuborékolatással előzetesen eltávolítottam a mintákból.

A röntgendiffrakció (XRD) mérése $\text{CuK}\alpha$ sugárzással ($\lambda = 0.1542\text{nm}$) történt, *Bruker D8 Advance* diffraktométer segítségével. A vizsgált minta rétegeinek laptávolságát reflexióból számoltam a Bragg-egyenlet ($n\lambda = 2d \sin \Theta$) segítségével.

Az infravörös-spektrum (FTIR) felvétele és rögzítése *Bruker Equinox 55* spektrométerrel történt. Korábbi mérésekkel megalapozott eljárás szerint, a vizsgálandó anyag szilárd mintáját ekvivalens mennyiségű KBr-al összekeverve, majd a homogenizált keverékből pasztillákat préselve (amelyek vastagsága $\sim 0,3$ mm) végeztem a spektrum felvételét, amelynek felbontása 2 cm^{-1} volt.

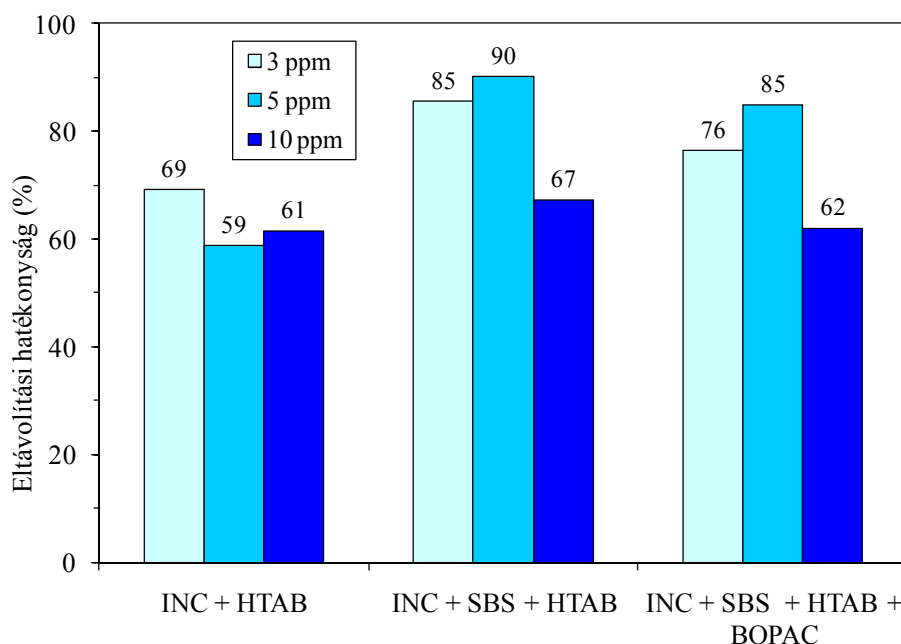
4.2 Adszorpciós vizsgálatok

4.2.1 Egyedi szennyezőkkel végzett adszorpciós vizsgálatok

4.2.1.1 Színezékek, mint modellvegyületek

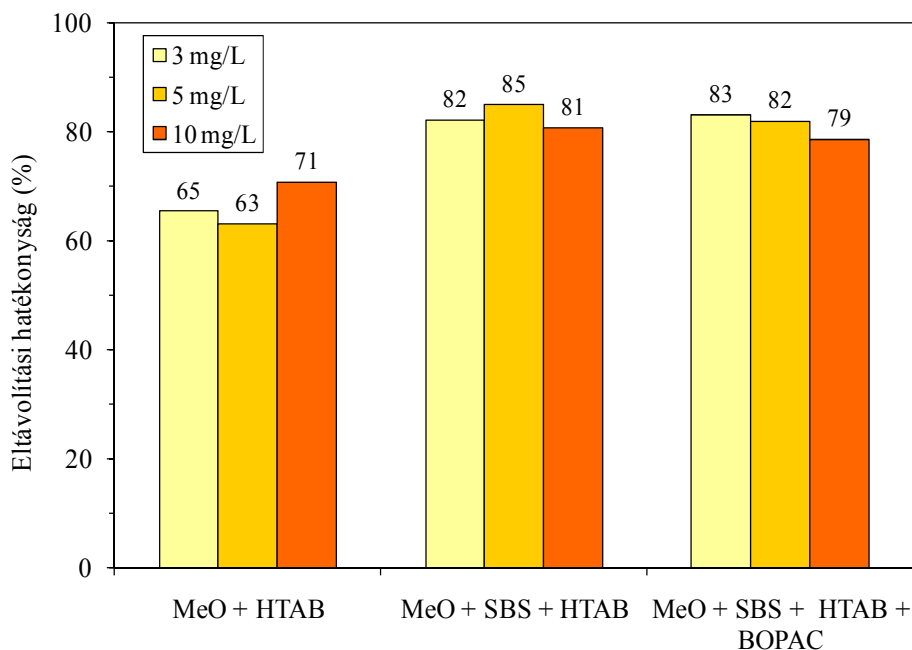
Indigó kármint (INC) alkalmaztam modell szennyezőként 3 , 5 és 10 mg / L (TOC) koncentrációban, csapvízben oldva. Három párhuzamos kísérletet végeztem: az egyik kísérletben csak a felületaktív anyag (HTAB) található, a következőben agyagásvány és felületaktív anyag (SBS, $c_{\text{clay}} = 200\text{ mg / L}$, a CEC 100% -ában), a harmadikban pedig agyagásvány (SBS) és felületaktív anyag (HTAB), valamint Bopac, koagulálószerként. A

kísérletben az adalékok beadagolása és a kevertetési-ülepítési periódusok kivitelezése a 4.1.2 fejezetben már ismertetett (*in situ*) módszer szerint történt (11.a ábra).



11.a ábra Indigó kármin (INC) eltávolítási hatékonysága HTAB kationos felületaktív anyag, agyagásvány (SBS) és Bopac koaguláns segítségével

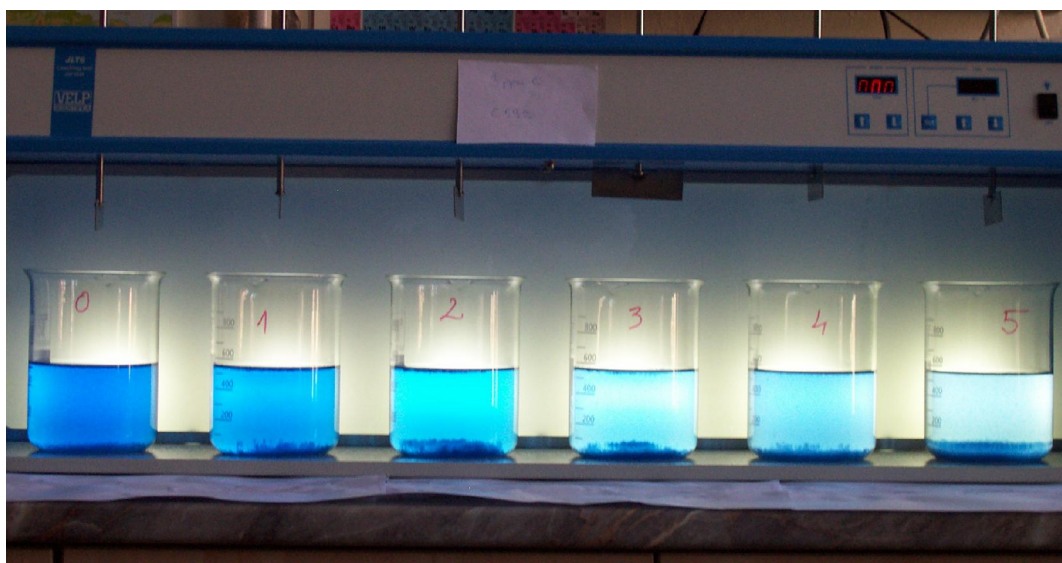
A kationos felületaktív anyag és az anionos színezék csapadékot képez, amelyet utólag jól el lehet távolítani az oldatból, mivel nehezen oldódik vízben (az eltávolítás hatékonysága körülbelül 60-70 % volt). Azonban agyagásvány (SBS) jelenlétében ez eléri 85-90 %-ot is, 3-5 mg / L kezdeti (TOC) koncentráció esetén. Bopac jelenlétében a hatékonyság enyhén csökken, valószínűleg a koagulációs folyamatban a tenzidmolekulák és a pozitív töltésű kis alumínium-hidroxid szemcsék adszorpciója között fennálló kompetíció miatt. Az elegendően gyors ülepedés hiányában a koaguláns alkalmazása a kationos tenziddel együtt hátrányos. A metilnarancssal végzett kísérletek tapasztalatai is megerősítik az előbb megállapítottakat (11.b ábra).



11.b ábra Metil narancs (MeO) eltávolítási hatékonysága HTAB kationos felületaktív anyag, agyagásvány (SBS) és Bopac koaguláns segítségével ($TOC_0 = 3, 5, 10 \text{ mg / L}$)

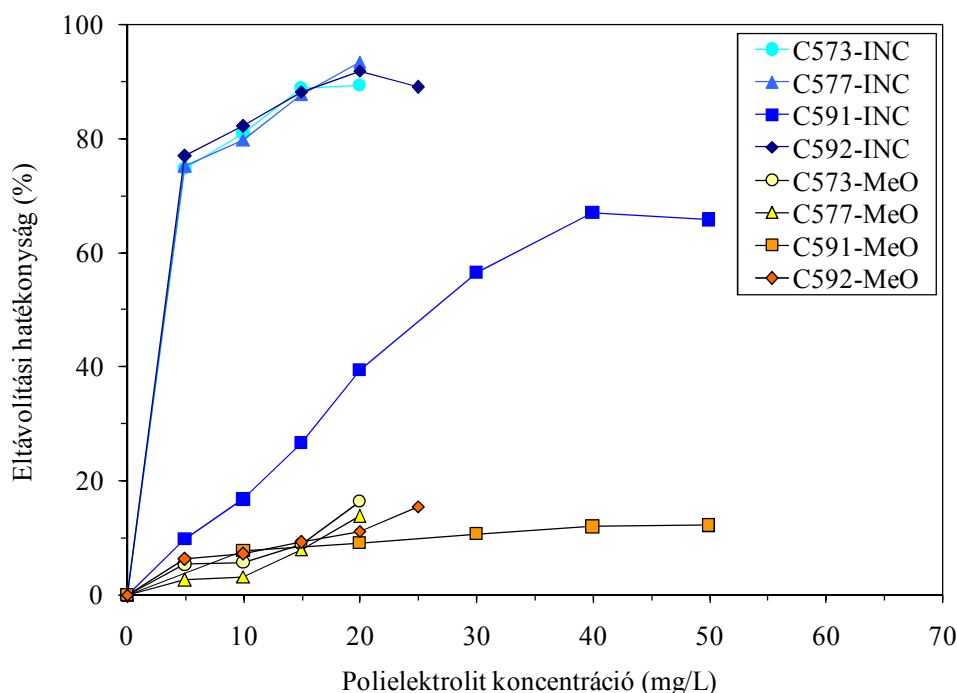
Ebben az esetben is a HTAB felületaktív anyaggal történő kezelés önmagában 63-71 %-os hatékonyságot tud elérni, míg az agyagásvánnyal együtt történő alkalmazás esetében ez 81-85 % közötti értékeket mutat. A kationos polielektrolitok is hatékonyan adszorbeálódnak az agyagásványok felületén (Tombácz és munkatársai 1998, Lochhead és munkatársai 2001, Zhou és munkatársai 2007) ezért módosítani tudják a felületet, hasonlóképpen, mint a tenzidek. A kationos felületaktív anyag (tenzid, vagy polielektrolit) által módosított (organofilizált) agyagásvány várhatóan jobban adszorbeálja a kevésbé poláros molekulákat, mint a felületmódosítás nélküli. Ezt a szakirodalom alapján többek között Churchman is vizsgálta és úgy találta, hogy az előre elkészített kationos felületaktív anyag-agyagásvány kompozitok hatékonyan használhatók, mint adszorbensek, például a toluol eltávolításban (Churchman 2002).

A kísérleteimben használt polielektrolitok koncentrációja az ivóvíztisztításban még megengedett koncentrációtartományhoz lett megválasztva. (A polielektrolitok koncentrációja a késztermék egységnyi térfogatra jutó tömeg egységében van kifejezve – mg / L .) Az agyagásvány (SBS) koncentráció ugyanaz volt, mint a fentebb leírt kísérletek során (200 mg / L), a színezékek kezdeti koncentrációja 3 mg / L (TOC_0) volt.



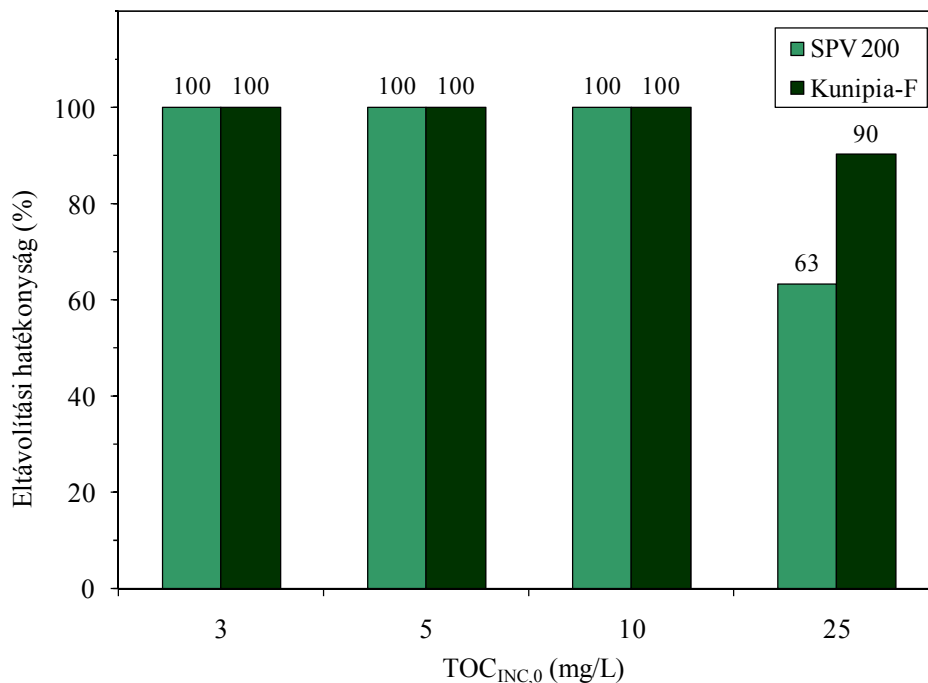
12. ábra Indigó kármin eltávolíthatóságának meghatározása Velp JLT6 Jar-Test készülékben

Amint az a 12. és 13. ábrákon látható, az indigó kárminat igen hatékonyan lehet eltávolítani az említett kationos polielektrolitok segítségével, kivéve C573-as jelölésű (kis relatív molekulatömegű, kationos) polielektrolit alkalmazása esetén. Általánosságban azt lehet megállapítani, hogy körülbelül 90 %-ban eltávolítható az indigó kármin a polielektrolitok segítségével. Ez valamivel jobb eredmény, mint ami a kationos felületaktív anyag (HTAB) segítségével elérhető (85 %). Ugyanakkor jelentősen alacsonyabb az eltávolítási hatékonyság (12-16 %) a metil narancsra nézve az összes vizsgált kationos polielektrolit esetén.



13. ábra Metilnarancs (MeO) és indigó kármin (INC) eltávolíthatósága különböző kationos polielektrolitok és agyagásvány (SBS) használatával ($TOC_{dye,0} = 3 \text{ mg / L}$, $c_{SBS} = 200 \text{ mg / L}$)

A fenol jellegű vegyületek jól oldódnak vízben, ezáltal kevésbé hatékonyan távolíthatók el agyagásvány alapú adszorbensekkel, mint a színezékek (Ma és munkatársai 2007, Lochhead és munkatársai 2001). Ezért a kutatók a fenol eltávolítására lényegesen nagyobb koncentrációban használják az agyagásványt ($2000\text{-}10000 \text{ mg / L}$), annak érdekében, hogy a kívánt szintre legyen csökkenthető a fenol jellegű vegyületek koncentrációja. Egy lehetséges kisebb agyagásvány koncentráció alkalmazásának lehetőségét vizsgálva, valamint az adszorpció hatékonyságának tanulmányozása érdekében (a CEC függvényében) érdemes a kísérletek e csoportját egy - a fenolhoz képest - viszonylagosan könnyen adszorbeálódó molekula alkalmazásával végezni. Ezzel várhatóan az egyes módszerek, agyagásványok és alkalmazott koncentrációk közötti különbségek könnyebben kimutathatóvá válnak. Ezen megfontolás alapján a választásom az indigó kárminra esett, amelynek az eltávolíthatóságát vizsgáltam szélesebb koncentrációtartományban is ($TOC_0 = 3\text{-}25 \text{ mg / L}$) SPV 200 és Kunipia-F nátrium-montmorillonit adszorbensek segítségével (14. ábra).



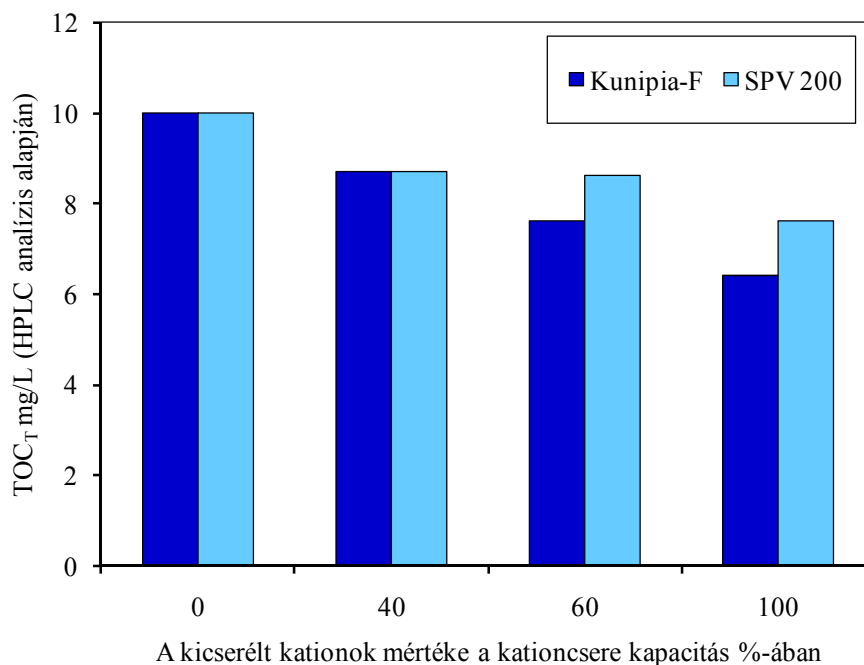
14. ábra. Indigó kármin (INC) eltávolíthatósága különböző agyagásványokkal (SPV200 – USA Wyoming; Kunipia-F, Japán)

Mindkét agyagásvánnyal az eltávolítási hatásfok 100 % volt, maximum $\text{TOC}_0 = 10 \text{ mg / L}$ kiindulási koncentráció esetén (összehasonlításként: az SBS adszorpcióval már csak 67 % volt, a 10 mg / L -es TOC_0 kiindulási koncentrációnál – 11.a ábra). Ahogy az várható, az utolsó vizsgálati pontban a kationcsere kapacitás különbségéből adódó adszorpciós hatékonyságbeli különbségek jól megmutatkoznak. A Kunipia-F agyagásvány, a nagyobb kationcsere kapacitása ($1,15 \text{ mmol / g}$) miatt jobb eltávolítási teljesítmény mutatott (90 %) a 25 mg / L koncentráció (TOC_0) vizsgálati pontnál. Ezzel szemben az SPV 200 agyagásvány ($\text{CEC} = 0,82 \text{ mmol / g}$) ugyanebben a pontban mindössze 63 %-os eltávolíthatóságot tudott produkálni. Így a további - csak egy szennyezőt tartalmazó - fenol jellegű vegyületekkel végzett kísérletekhez a Kunipia-F agyagásványt használtam.

4.2.1.2 Fenol jellegű modellvegyületek

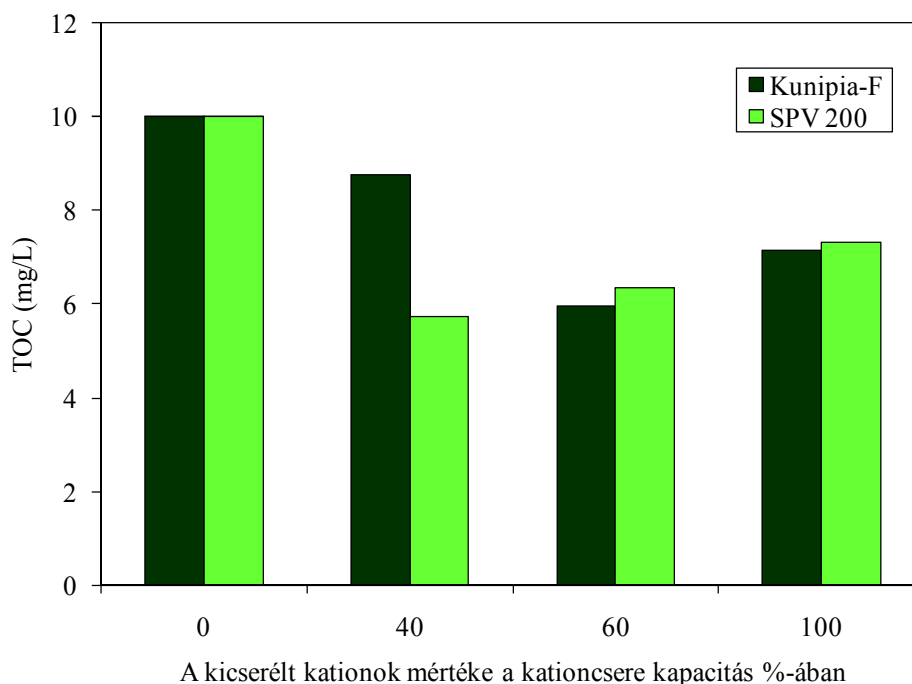
Annak érdekében, hogy az egyes módszerek közötti különbségek kimutathatóbbá váljanak, egy a fenolnál könnyebben adszorbeálódó molekula – a timol – eltávolíthatóságát tanulmányoztam agyagásvány (200 mg / L) és HTAB kationos tenzid egyidejű

alkalmazásával, modell termálvízben. A hatásfokot az ioncsere kapacitás lefedettségének három különböző szintjén (40, 60 és 100 %) határoztam meg. A visszamaradt szennyező koncentrációját HPLC segítségével határoztam meg a felülúszó szűrése után.



15. ábra. A kezelés után visszamaradt timol mennyisége (HPLC analízis)

Az így meghatározott timol koncentrációt összes szerves szén-tartalomban (TOC_T mg / L) fejeztem ki (15. ábra). A Kunipia-F agyagásvány eltávolítási hatékonysága az *in situ* (M2) módszerben 13-36 % közé esik, az agyagásvány kationcsere kapacitásának lefedésével együtt növekedve. Az érték a kisebb kationcsere kapacitású – SPV 200 agyagásványt használva valamelyest mérsékeltebb (13-24 %). Ugyanezen kísérletsorozatban a kezelt oldatokból a teljes szerves széntartalmat (amelyben a timolnak, mint modellszennyezőnek, a kezelés után visszamaradt mennyisége is megtalálható) is meghatároztam. A TOC analízishez szükséges mintákat közvetlenül a felülúszóból vettem, majd szűrtem és centrifugáltam (16. ábra).



16. ábra. A kezelés után visszamaradt timol mennyisége (TOC analízis)

A 15. és 16. ábrák eredményeit összehasonlítva, azt kellett volna látnunk, hogy a TOC mérés nagyobb visszamaradó szerves széntartalmat mutat, mint a HPLC analízis. Ugyanis, ha a kationos tenzid nem kötődik teljes mértékben az agyagásvány felületéhez (oldatban marad), akkor a többlet széntartalomnak jelentkeznie kellett volna a TOC eredményekben. Ezzel szemben a TOC mérés alapján a kezelés után a teljes szerves széntartalom kevesebb, mint ami a HPLC mérés alapján a jelenlevő timol koncentrációjából következne. Ebből következik, hogy egyrészt az oldatban nem marad vissza kationos tenzid, másrészt a TOC mérés kezdetén, az oldatok átöblítésekor a buborékolatás által a timol egy kicsiny része a TOC tényleges mérése előtt gázfázisba kerülhet a vizsgálandó mintából. A fentiek alapján a timol koncentrációjának meghatározására a továbbiakban HPLC eljárást (illetve a gyors kivitelezhetősége és egyszerűsége miatt a spektrofotometriás eljárást) használtam.

A munkám során kifejlesztett, egylépéses adszorpciós folyamatot összehasonlítottam a hagyományos módszerrel (előre elkészített, organofilizált adszorbenssel) történő modellszennyező (timol) adszorpciós eltávolításával (6. táblázat). A kísérletek során azonos mennyiségű montmorillonitot (200 mg / L), és a felületaktív anyagot (a CEC 40-60-100 %-nak megfelelő mértékben) használtam a kompozit adszorbensként. A két módszer között a CEC 40 és 60 %-os tartományában nem volt szignifikáns különbség. Ahogy azonban várható

volt, a teljes ioncsere kapacitás lefedése mellett, a timol lényegesen nagyobb százalékát tudtam eltávolítani az M2 módszerrel (36 %), mint az M1 módszer szerint kivitelezve (25 %).

6. táblázat. Timol eltávolítása előre elkészített (M1) és *in situ* (M2) adszorbenssel

Kezelési mód	Kezelés után visszamaradt timol (TOC _T [#] , mg/L) HPLC	Szerves széntartalom változás (ΔTOC _T , %) HPLC
timol oldat	10	0
M1-Kunipia-F-40	8,6	14,3
M1-Kunipia-F-60	7,7	22,7
M1-Kunipia-F-100	7,5	25,2
M2-Kunipia-F-40	8,7	13,4
M2-Kunipia-F-60	7,6	24,4
M2-Kunipia-F-100	6,4	36,1

[#] TOC_T: timol teljes szerves széntartalma

Következtetésem szerint az *in situ*, egy lépésben készített adszorbens hatékonyságban megállja a helyét az előre elkészített adszorbenssel szemben, viszont nem kell többlet munkaerővel és költséggel az adszorbens előállítását és tartósítását megoldani. Az *in situ* (M2) módszer hatékonyságának további vizsgálata érdekében valós termálvízben (Kistelek) is végeztem kísérleteket. (A termálvíz jellemzőit a 7. táblázatban mutatom be.)

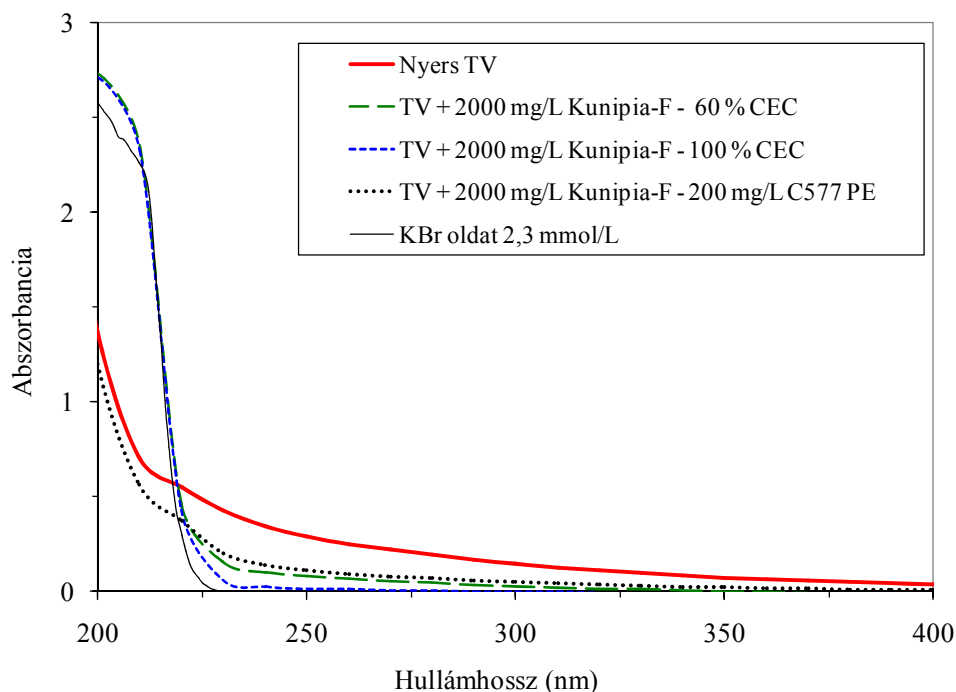
7. táblázat. Kistelekről származó termálvíz néhány jellemzője

kationok	mg/L
nátrium	362
kálium	9,1
lítium	0,07
ammónium	8,4
kalcium	7,2
magnézium	2,3
vas	0,046
mangán	0,014
anionok	mg/L
nitrit	<0.02
nitrát	<1
klorid	37

bromid	0,2
jodid	0,02
fluorid	1,3
szulfát	14
foszfát	0,02
karbonát	<15
hidrokarbonát	982
pH	7,59
fajlagos vezetőképesség	1594 $\mu\text{S cm}^{-1}$
KOI_{Mn}	7 mg/L
TOC	5 mg/L

Felvettem a nyers termálvíz, valamint a Kunipia-F nátrium-bentonittal (2000 mg / L) kezelt termálvíz spektrumát a 230-400 nm közötti hullámhossz tartományban (17.a ábra). Az agyagásvány kationcsere kapacitása HTAB-al 60 és 100 %-ban volt lefedve, illetve az egyik mintában a HTAB-t, egy – az előző kísérletek során már alkalmazott – poliamin típusú kationos polielektrolittal (C577) helyettesítettem.

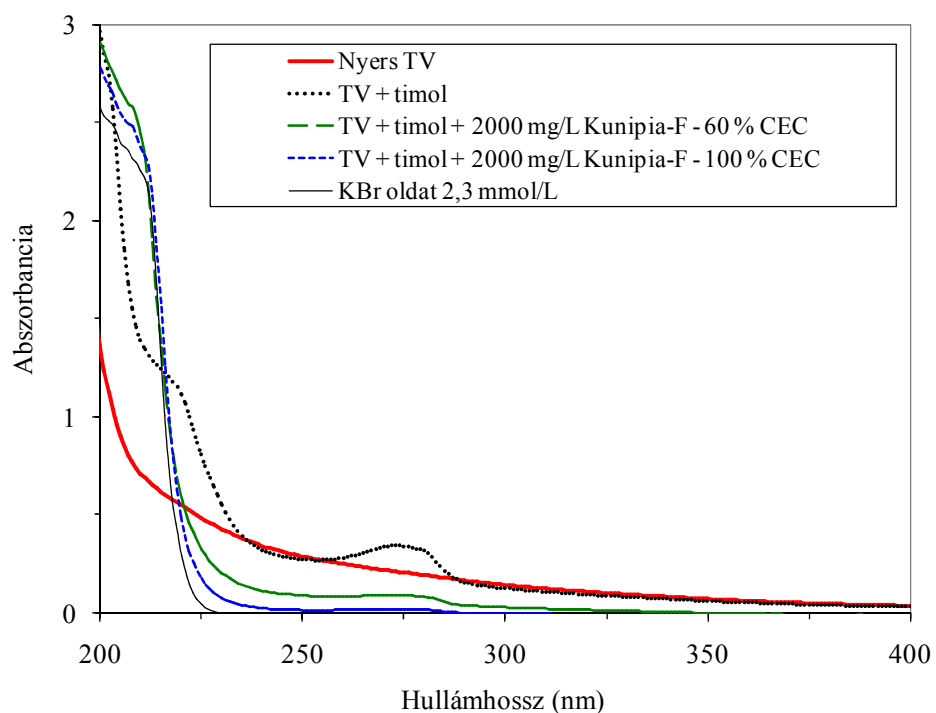
Az eredeti nyers termálvíz kissé sárgás, a kezelt vízminták teljesen színtelenné és átlátszóvá váltak. A kezelt minták szignifikánsan magasabb abszorbanciát mutatnak 220 nm-en. Ez valószínűleg a HTAB-ból származó bromid anionok jelenlétének a következménye, amelyek a módszer során továbbra is az oldatfázisban maradnak. Összehasonlításképpen felvettem a KBr oldat abszorpciós spektrumát is (ionmentes vízben $c_{\text{KBr}} = 2,3 \text{ mmol / L}$), ami megegyezik a 100 % CEC-nek megfelelő mennyiségben alkalmazott HTAB moláris koncentrációjával.



17.a ábra A nyers és kezelt termálvíz (TV) abszorpciós spektruma. A kezelés az M2 módszer szerint Kunipia-F nátrium-bentonit és HTAB kationos felületaktív anyag vagy C577 polielektrolitsegítségével történt. Referencia: KBr (2,3 mmol/L) spektruma ioncserélt vízben.

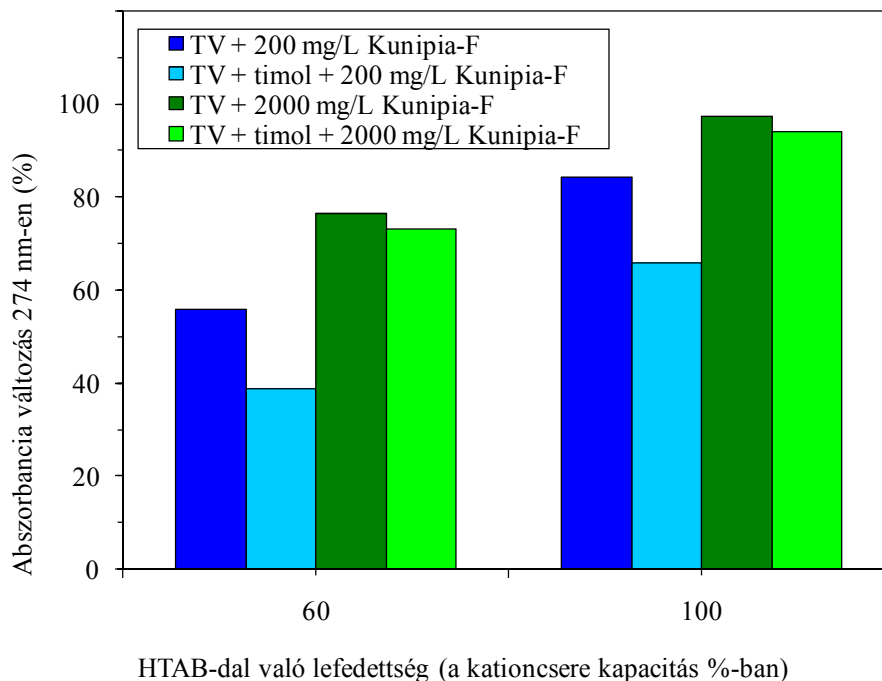
A 17. ábrán a C577 polielektrolittal ($CPE = 200 \text{ mg / L}$, $c_{\text{clay}} = 2000 \text{ mg / L}$) kezelt termálvíz abszorpciós spektruma is látható. Az ezen a módon kezelt víz is teljesen színtelen és átlátszó lett, valamint az UV tartományban jelentős abszorbancia csökkenés volt tapasztalható (64 %, 274 nm-en). Tekintettel arra, hogy az abszorbancia emelkedése $\sim 220 \text{ nm}$ alatti hullámhosszúságnál csak a HTAB-dal kezelt minták, valamint a KBr oldat spektrumában látható, egyértelműen megállapítható, hogy ez az elnyelési maximum a bromid ionok jelenlétének tulajdonítható.

A termálvízhez hozzáadott timol (mint modellszennyező, $TOC_{T,0} = 10 \text{ mg / L}$) eltávolíthatóságát is vizsgáltam, Kunipia-F nátrium-bentonit (200 mg / L és 2000 mg / L) és HTAB (60 és 100 % CEC) hozzáadása mellett, az M2 módszer szerint (17.b ábra). Az abszorpciós spektrumból kitűnik, hogy a timol is igen jó hatásfokkal eltávolítható, mind önmagában, mint más – a természetben előforduló – szerves anyagok jelenlétében. Az eltávolítási hatékonyságot spektrofotometriás módon (274 nm-en) határoztam meg.



17.b ábra A nyers termálvíz (TV) és a timol ($TOC_{T,0} = 10 \text{ mg/L}$) modellszennyezőt tartalmazó, kezelt termálvíz abszorpciós spektruma. A kezelés az M2 módszer szerint Kunipia-F nátrium-bentonit és HTAB kationos felületaktív anyag segítségével történt. Referencia: KBr ($2,3 \text{ mmol} / \text{L}$) spektruma ioncserélt vízben.

Az eredményeket a 18. ábra foglalja össze, a két különböző agyagásvány koncentrációjára ($c_{\text{clay}} = 200$ és $2000 \text{ mg} / \text{L}$) és a kationcsere kapacitás (60 és 100 %) lefedettségére nézve.



18. ábra Az abszorbancia változása nyers és modellszennyezett valós termálvíz (Kunipia-F és HTAB) kezelése után

Az eltávolítás hatékonyság a nagyobb agyagásvány koncentráció esetén (az UV fény abszorbeáló speciestek alapján) elérheti a 94-97 %-ot, amikor a kationcsere kapacitás 100 %-ban lefedett volt. Fontos megjegyezni, hogy az abszorbancia adatok alapján az agyagásvány egy nagyságrenddel kisebb koncentrációban ($c_{\text{clay}} = 200 \text{ mg / L}$) való hozzáadása esetén is jelentős mértékű szerves anyag eltávolítást sikerült elérni, mind timol adagolása mellett (66-84 %), mind anélkül.

A 8. táblázat összefoglalja a termálvízben végzett kísérletek eredményeit (spektrofotometriás és HPLC analízis alapján). Mindkét detektálási módszer alapján arra lehet következtetni, hogy a timol eltávolítása termálvizes közegben is hatékonyan elvégezhető (89-94 %).

8. táblázat Termálvízben, hozzáadott timol eltávolítására végzett adszorpciós kísérletek összefoglaló táblázata

Agyagásvány koncentráció (mg/L) Kunipia-F	HTAB ² -re cserélt ionok a CEC ¹ %-ában	C _{HTAB} (mg/L)	Abszorbancia változás 274 nm-en (%)	HPLC analízis alapján számolt TOC _T ³ (mg/L)	HPLC analízis alapján számolt változás DTOC _T (%)
0	0	0,0	0,0	10,0	0,0
200	60	50,3	38,7	5,4	45,7
200	100	83,8	65,7	4,5	55,3
2000	60	502,9	72,9	2,4	76,0
2000	100	838,2	93,9	1,1	89,1

¹ CEC: kationcsere kapacitás

² HTAB: hexadecil trimetil ammónium bromid

³ TOC_T: timol teljes szerves széntartalma

Érdemes megjegyezni, hogy a HPLC segítségével követett timol eltávolítási hatékonyság (az általunk célként kitűzött kisebb agyagásvány koncentráció – 200 mg / L – használata esetén) a valódi termálvízben szignifikánsan jobb volt (55,3 %), mint a modellvízben mért hatékonyság (36,1 % lásd 6. táblázat - fentebb), ugyanazon adszorbens és kezelési mód mellett. Ezt a jobb teljesítményt a valós termálvíz nagyobb ionerőssége és a jelenlevő, más szerves anyagoknak – az adszorpció szempontjából – jótékony hatása okozhatja (pl. a lamellák pillérezése, esetleg a felület módosítása), amely további vizsgálatokat érdemel.

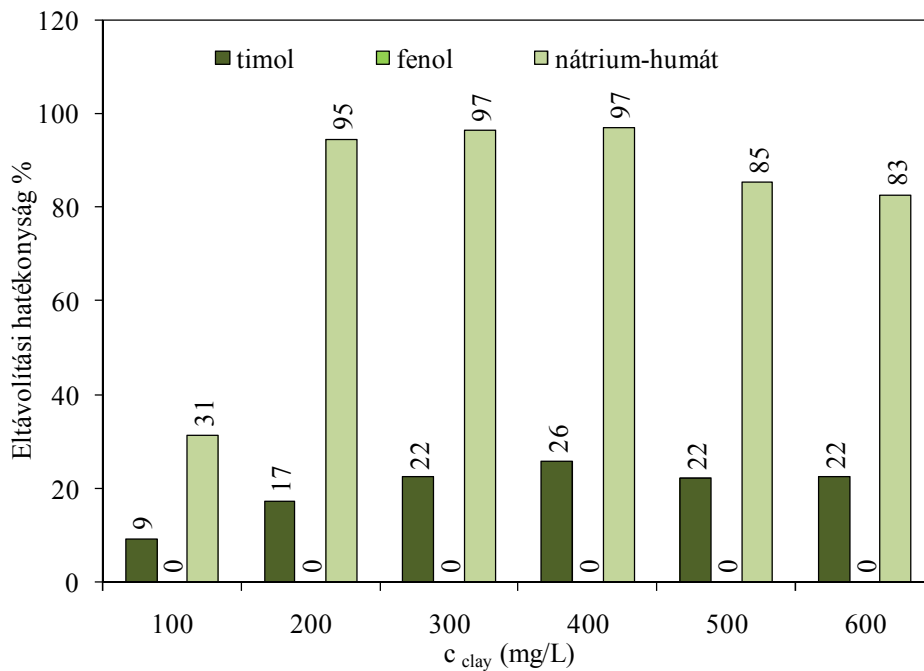
Az eddig bemutatott eredmények alapján egyértelművé vált, hogy meg kell vizsgálni a mind az ionerősség, mind pedig a valós termálvízben jelen levő egyéb szerves (pl. humin) anyagok hatását a fenol jellegű vegyületek adszorpciójára. Az erre irányuló további kísérleteket, egy részről ionmentes vízben, más részről, ezzel párhuzamosan, modell termálvízben végeztem.

4.2.1.3 Fenol jellegű modellvegyületek és huminsav

Ionmentes vízben

Agyagásvány adszorbens segítségével

Fenol, timol és nátrium-humát – mint egyedi szennyezők - adszorpcióját vizsgáltam ionmentes vízben, annak érdekében, hogy az ionerősség hozzájárulásáról világos képet kapjak az adszorpcióra vonatkozóan. Továbbá, az adszorbens adagolt mennyiségét 100 és 600 mg között változtattam literenként. Minden kísérletben a kationcserélő kapacitásnak (CEC) 100 %-ában borították az adszorbenst HTA^+ ionok. A valós termálvízben található fenol, valamint más fenol-típusú vegyületek is. Emiatt a víz jellemzésére a befogadóba történő kibocsátás előtt, a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet alapján, a fenol-index használatos, aminek meghatározása a MSZ 1484-1: 1992 szerint történik. Eddigi kísérleteink alapján megállapítható, hogy az agyagásvány fenolra (ami elég jól oldódik vízben - 8,3 g/L, 20 °C-on) irányuló eltávolítási hatékonysága gyakorlatilag nulla ionmentes közegben (19. ábra). A fenol-típusú anyagok korlátozott eltávolítási hatásfoka azzal magyarázható, hogy a duzzadó agyagásványok felületi töltése negatív, míg a fenol molekula önmagában is „elektron-gazdag” anyagnak tekinthető a fenolos OH-csoport és az aromás gyűrű miatt. Bár, azt meg kell jegyezni, hogy a szakirodalom szerint a fenol nagyobb hatékonysággal távolítható el, amennyiben az agyagásvány koncentráció lényegesen nagyobb (2-16 g / L) (Su és munkatársai 2011). Az eredményeket ismerve, úgy döntöttem, hogy a fenollal párhuzamosan egy valamelyest bonyolultabb szénláncú molekula (timol) viselkedését is vizsgálom, ahol mind a funkciós csoportok nagyobb száma, mind ezen funkciós csoportok hatása a molekula elektron eloszlására könnyebb kötődést valószínűsít az adszorbens felületéhez.



19. ábra Fenol, timol és nátrium-humát eltávolíthatósága Kunipia-F agyagásvány adszorbenssel, ionmentes vízben

A timol egy nem-ionos jellegű vegyület, amely megnyilvánul a kicsiny vízben való oldhatóságában is (ez, a fenoléval összehasonlítva, annál lényegesen kisebb, mindössze 0,98 g / L 25° C-on). A molekulában levő metil-és izopropil-csoportok segítségével könnyebben kapcsolatba tud lépni az organofil felülettel. Ennek megfelelően, a timol sokkal nagyobb arányban távolítható el (9-26 % között), mint a fenol. Ezt pozitív szempontként kell értékelni, annak a ténynek a tudatában, hogy a valódi termálvizekben különböző típusú fenol-jellegű vegyületek is kimutathatók.

Ezek mellett a "szennyező anyagok" mellett más oldott szerves anyag is megtalálható kimutatható mennyiségben a termálvizekben, mint például humátok (huminsav és származékai). A huminsav szerkezete nem egyértelműen meghatározható, tekintettel arra, hogy molekuláris szinten nagyon összetett. Mind a szénlánc alakja, mind a hozzá kapcsolódó funkciós csoportok variációs lehetősége tulajdonképpen korlátlan. Éppen emiatt kötődhet akár a negatív felületi töltésű agyagásványhoz, akár az organofilizált felülethez is.

A nátrium-humát eltávolítási hatékonysága szignifikánsan nő 200 mg / L agyagásvány adszorbens alkalmazásától kezdve, majd maximumot mutat 400 mg / L-nél. Ettől a mérési ponttól kezdve a kialakult pelyhek nagyon kicsik, a gravitációs szétválasztás gyakorlatilag

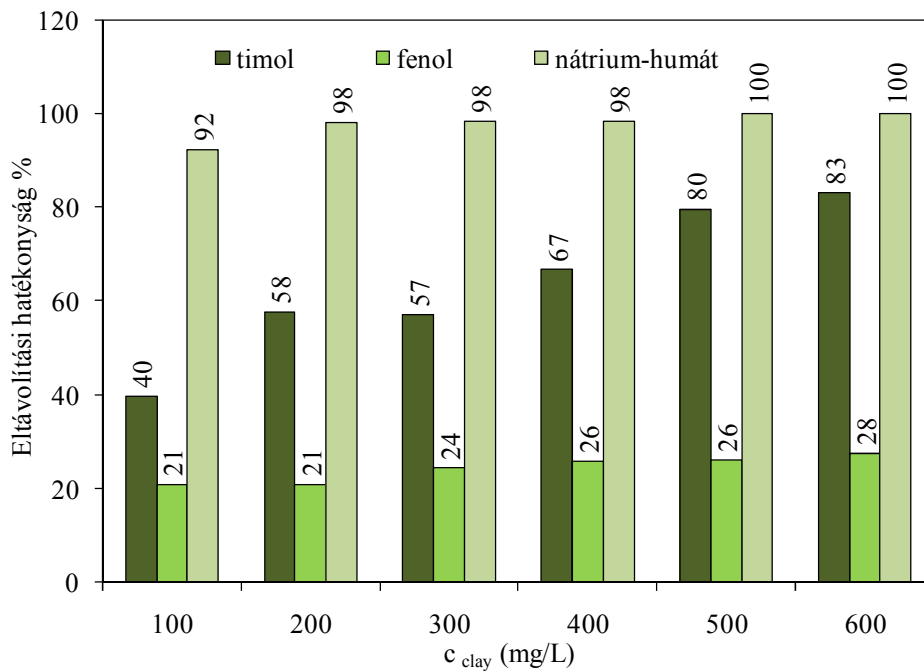
lehetetlen, a koaguláció és flokkuláció nem kielégítő. Annak ellenére, hogy a kialakuló pelyhek aprók és a szedimentáció gyenge, a nátrium-humát eltávolítása (19. ábra) jó eredményt mutatott (31-97% - illetve ezen belül, a már említett leghatékonyabb tartományban 95-97 %).

Modell termálvízben

Agyagásvány adszorbens segítségével

Az alkalmazott modell termálvíz kémiai összetétele megegyezik az eddigiekben használttal. A részletes adatok, fajlagos vezetőképesség és pH a 4.1.1 fejezetben megtalálhatók, ezért erre ismételtelen nem térek ki.

Az eltávolítási hatékonyság és az adszorbens koncentrációját követő változások hasonló tendenciát mutatnak, mint az előző sorozatban (ionmentes víz esetén, 19. ábra). Azonban a modell termálvizes mátrixban mind a három vegyületre nézve magasabb eltávolítás hatékonyság volt megfigyelhető. Általában fenol nem adszorbeálódik hatékonyan az organofilizált felületre, a fenolát ion és a negatív felületi töltésű agyagásvány felület közötti elektrosztatikus taszítás miatt. Azonban mind a modell, mind a valós termálvízben is vannak jelen Fe^{3+} ionok, amelyek a fenollal (a kvalitatív analízisben ismert reakció szerint) komplexet képeznek (Banerjee és társa 1950). A jelenlévő vas miatt a fenol nagyobb mértékben volt képes adszorbeálódni az organofil felületen, így a Fe^{3+} ionok segítségével mintegy 27 %-os eltávolíthatóság volt elérhető fenolra nézve. Hasonlóképpen a timol esetében – mivel szintén egy fenol típusú komponensről van szó – az eltávolíthatósága szintén javult (39-83 %). Nátrium-humát esetében is ugyanez a fokozó hatás figyelhető meg. A molekulán levő – különböző és nagy számban jelen levő – funkciós csoportok (pl. fenolohidroxil, karboxil) miatt a komplex képződés folyamata itt is jelen lehet. A fémionok (ebben az esetben a Fe^{3+} ionok), az ion-tartalmú modell vagy valós termálvízben komplexet képeznek a funkciós csoportokkal (például karboxil-csoportokkal). Következésképpen, az adszorpció aránya lényegesen nagyobb kell, hogy legyen ion-tartalmú vízben, mint az ionmentes vízben. Ezt a következtetést alátámasztva – a 19. és a 20. ábrán bemutatott mérési eredmények összehasonlításával – látható, hogy az iontartalmú vízben a nátrium-humátra vonatkozó eltávolítási hatékonyság (20. ábra) nagyobb (92 és 100 % között változott), mint ionmentes vízben (19. ábra), ahol 31-97 % közötti értékeket kaptam.



20. ábra Fenol, timol és nátrium-humát eltávolíthatósága Kunipia-F agyagásvány adszorbenssel, modell termálvízben

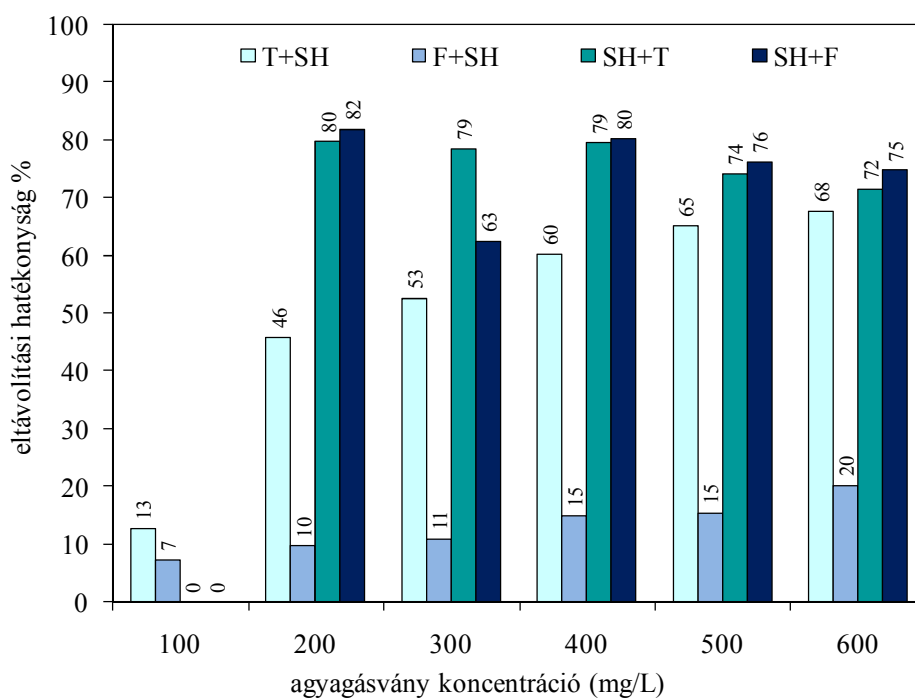
Összességében mind a három vegyület eltávolíthatóságát jelentősen növelte az ionok jelenléte. A fent tárgyalt kísérletek alapján azt a következtetést lehet levonni, hogy az agyagásvány alapú adszorbenssek használata modell termálvízben sikeres. A potenciális alkalmazhatóság jelentős az ipari szférában is, mivel a valós termálvizek is nagy mennyiségben tartalmaznak szervesetlen vegyületeket, így különböző vastartalmú sókat is.

4.2.2 Több szennyező egyidejű eltávolítására végzett adszorpciós vizsgálatok

4.2.2.1 Fenol és huminsav jellegű modellvegyületek

Kísérletek ionmentes vízben – agyagásvány adszorbens alkalmazásával

A nátrium-humát és a fenol együttes adszorpciójának vizsgálata érdekes eredményeket hozott. Ionmentes vízben a fenol eltávolítási hatékonysága jelentős mértékben megnövekedett az adott koncentrációjú nátrium-humát jelenlétében. Értéke 7-20 % közé esik (21. ábra). Ugyanakkor, ezzel egyidejűleg a nátrium-humát adszorpciója némileg csökkent összehasonlítva az egyedi szennyezőkkel végzett kísérletek során kapott eredményekkel (az egyedi szennyezők eltávolíthatóságát a 19. ábrán mutattam be).



21. ábra Timol adszorpciója nátrium-humát jelenlétében (T+SH), fenol adszorpciója nátrium-humát jelenlétében (F+SH) és nátrium-humát adszorpciója timol jelenlétében (SH+T), illetve nátrium-humát adszorpciója fenol jelenlétében (SH+F) – két szennyező együttes jelenléte esetén, ionmentes vízben.

Az eltávolítás hatékonysága az egyedi szennyezőnél tapasztaltakkal (95-97 %) ellentétben, a leghatékonyabb tartományban (200-400 mg / L agyagásvány adszorbens alkalmazása esetén) is mindössze csak 80-82 % közé esik.

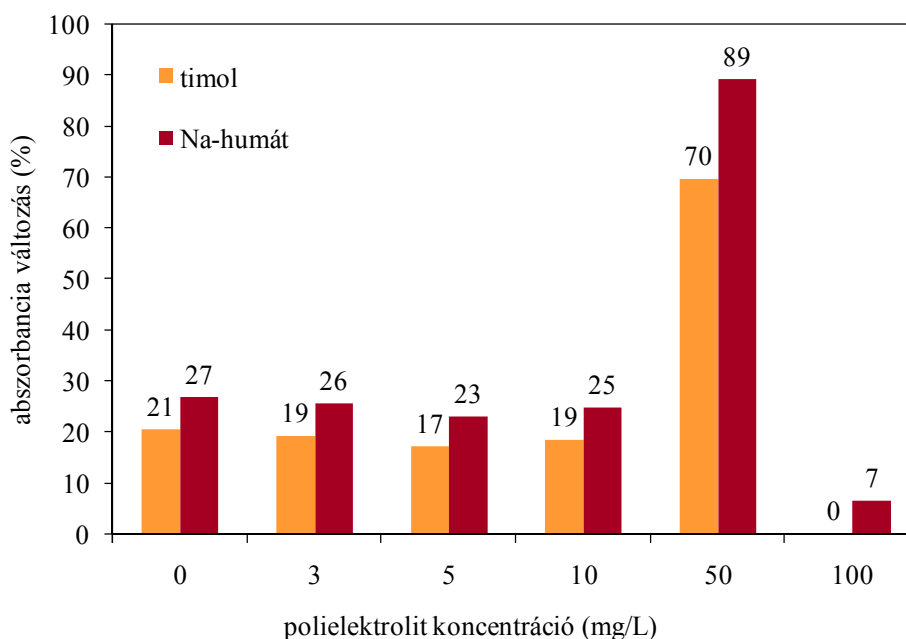
Amikor a nátrium-humát, mint modellszennyező már érintkezik az agyagásvány felszínével, és funkciós csoportjai révén (pl. karboxil, alkoholos vagy fenolos hidroxil, karbonil stb. – Tsutsuki és Kuwatsuka 1978) kapcsolódni tud ahhoz, a fenol kötődésére vonatkozó körülmények kedvezőbbé válnak. A fenol egy részről kapcsolódhat a már megkötődött nátrium-humát még szabadon levő funkciós csoportjaihoz, más részről az agyagásvány felületén, az oda már bekötődött nátrium-humát organofil részeihez (Joo és munkatársai 2008; Shen 2000). Ugyanakkor a vizsgált két vegyület együttes jelenléte esetében némi kompetíció alakul ki a HTAB-által már organofilizált felületen. Ugyanezt tapasztaljuk, amikor a timol adszorpcióját vizsgáljuk nátrium-humát jelenlétében, nevezetesen a timol eltávolíthatósága növekedett (0-67 % között), míg a nátrium-humáté

csökkent (0-79 % között). Az adszorpciós mechanizmus vizsgálatánál az itt tapasztalt kompetíció tárgyalására később kerül sor (4.3.2.2 fejezet).

Kísérletek ionmentes vízben - polialumínium klorid adszorbens alkalmazásával

Polialumínium-klorid adszorbens alkalmazásával szintén végeztem több szennyező (timol és nátrium-humát) együttes eltávolítására kísérleteket ionmentes vízben. Az előzőekben már említett nagy bázicitású Bopac és nagy molekulatömegű kationos polielektrolit (Sigma-Aldrich) alkották az adszorbenst.

0-10 mg / L polielektrolit adagolása mellett egy közelítőleg állandó mértékben (17-27 % között) távolítható el mindkét vizsgált vegyület (22. ábra). Azonban az eredmények alapján elmondható, hogy az előbb említett polielektrolit adagolás mellett a két szennyező együttes jelenléte esetén a timol kisebb mértékben távolítható el ionmentes vízből, mint egyedi szennyező. Azonban az ábra alapján az is elmondható, hogy található olyan polielektrolit koncentráció (50 mg / L), amely – 80 mg / L Bopac adagolása mellett – mindkét vegyület eltávolításában hatékony, a vizsgált paraméterek és modellszennyező koncentráció mellett.

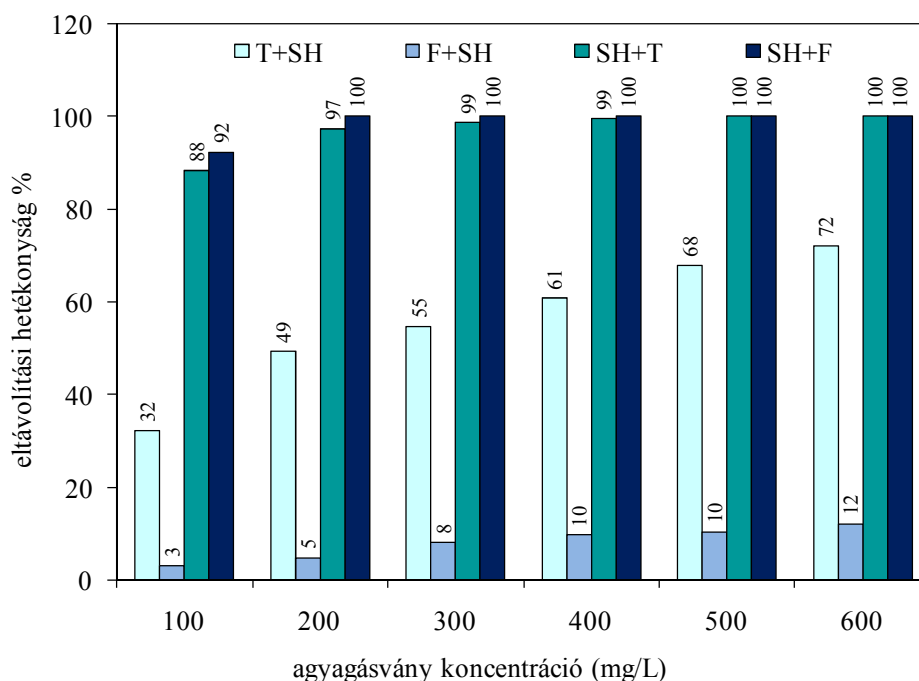


22.ábra Timol és nátrium-humát modellszennyezők együttes eltávolíthatósága Bopac (80mg / L) és nagy molekulatömegű kationos polielektrolit (0-100 mg / L; Sigma-Aldrich) adszorbens segítségével.

Ezek után megállapítható, hogy a kísérletsorozatot modell termálvízben is el kell végezni, a gyakorlati, valós körülményekhez történő közelítés érdekében.

Kísérletek modell termálvízben –agyagásvány adszorbens alkalmazásával

Az eddigi tapasztalatok alapján az adszorpciós hatékonyság modell termálvízben várhatóan eltérő lesz az ionmentes vízben kapott eredményektől. A fenolnak (mint egyedi szennyezőnek, lásd 20. ábra) az eltávolíthatósága 21-28 % között volt, ami sajnos 3-12 %-ra csökkent, amikor a modell termálvizes rendszerben nátrium-humát is jelen volt (23. ábra). 200 mg / L agyagásvány tartalomtól a fenol jelenléte már pozitív hatással van a nátrium-humát adszorpciójára (az eltávolíthatóság közel 100 % volt) (23. ábra). Mivel a timol is egy fenol típusú vegyület, a timol – nátrium-humát rendszer viselkedésében hasonlóságot vártunk a fenolnál tapasztaltakkal.



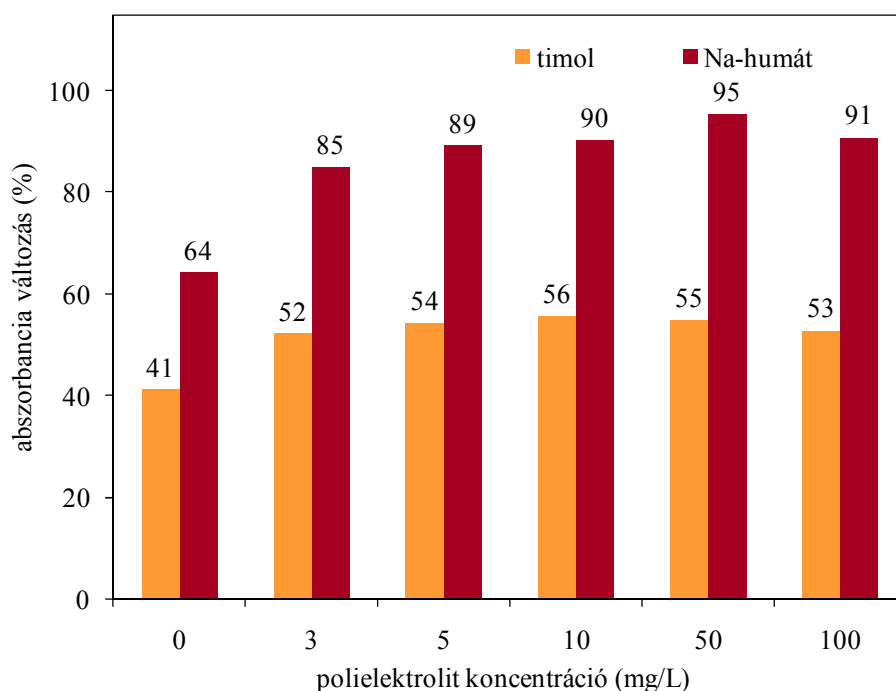
23. ábra Timol adszorpciója nátrium-humát jelenlétében (T+SH), fenol adszorpciója nátrium-humát jelenlétében (F+SH) és nátrium-humát adszorpciója timol jelenlétében (SH+T), illetve nátrium-humát adszorpciója fenol jelenlétében (SH+F) – két szennyező együttes jelenléte esetén, modell termálvízben.

Mindazonáltal, a kapott eredmények szerint van egy kis különbség a fenol-nátrium-humát és a timol-nátrium-humát rendszer viselkedésében. A timol jelenléte javíthatja a nátrium-humát eltávolíthatóságát 300 mg / L és nagyobb koncentrációjú adszorbens használata esetében. Azonban a nátrium-humát jelenléte sajnos szintén negatívan befolyásolja a timol eltávolíthatóságát (32-72 %), annak megfelelően, ahogy azt már a fenol esetében is tapasztaltuk, az egyedi szennyező eltávolítására kapott eredményekhez (lásd 20. ábra 40-83 %) képest. Az eredmények tükrözik a huminsavak szerepét a fenol-típusú vegyületek adszorpciójában, amely a gyakorlati víztisztításban fontos lehet.

Kísérletek modell termálvízben - polialumínium klorid adszorbens alkalmazásával

A már említett fenol jellegű modellvegyülettel (timollal) együtt a nátrium-humát eltávolíthatóságát is megvizsgáltam modell termálvízben. Az iontartalmú közeg mindkét szennyező adszorpcióját jelentősen elősegítette.

Amíg ionmentes vízben (22. ábra) a timol (megegyező egyéb paraméterek mellett) 17-21 %-ban volt eltávolítható a 0-10 mg / L-es polielektrolit tartományban, addig iontartalmú közegben (24. ábra) az eltávolíthatóság jelentősen nagyobb (41-56 %).



24. ábra Timol és nátrium-humát együttes eltávolítása modell termálvízből Bopac (80 mg / L) és nagy molekulatömegű polielektrolit (0-100 mg / L; Sigma-Aldrich) segítségével.

Bár az 50 mg / L polielektrolit koncentrációnál, az ionmentes vízben tapasztalt jelentős adszorpciós hatékonyság (70 %) nem érhető el, az eltávolíthatóság így is jelentős marad a timolra nézve (55 %).

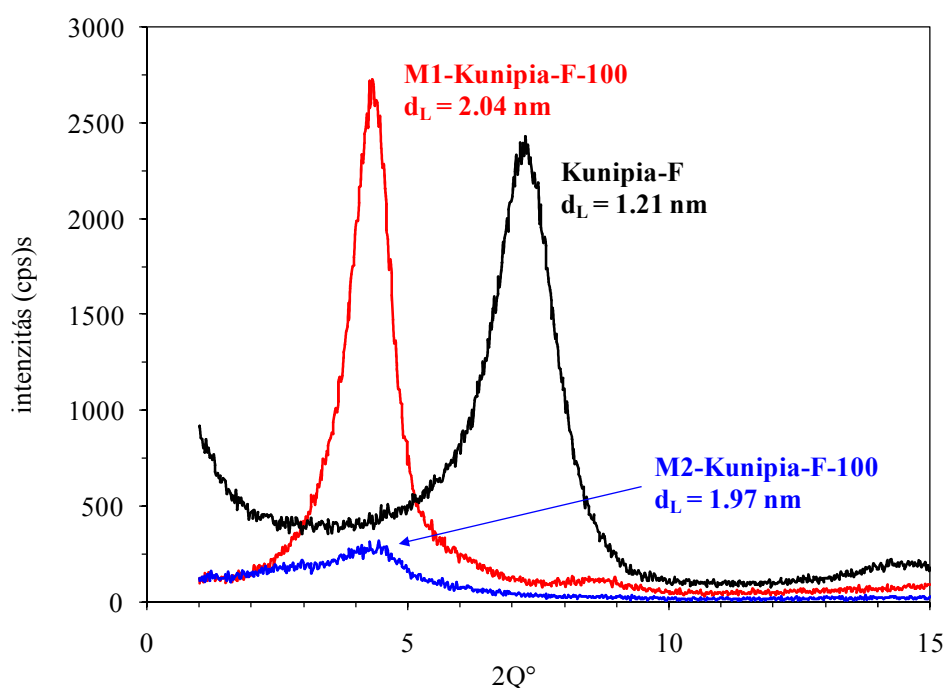
A nátrium-humátra nézve is hasonló eredményt kapunk, azzal a különbséggel, hogy a nátrium-humát polielektrolit nélkül, vagy kis koncentrációban jelen levő polielektrolit esetén is viszonylag jól eltávolítható. Az eltávolítási maximumot azonban szintén az 50 mg / L polielektrolit koncentrációnál érték el (95 % eltávolítási hatékonyság modell termálvízben, 89 % ionmentes vízben). Az 50 mg / L-es polielektrolit koncentrációnál elérhető eltávolítási maximum után, a 100 mg / L-es polielektrolit koncentráció értéknél – az egyedi szennyezőknél leírtakkal összhangban – itt is a hatékonyság csökkenése észlelhető, amelynek oka lehet az adszorbens felületén kialakuló felületi töltések számának a polielektrolit jelenléte általi csökkenése. Az esetleges gyakorlati alkalmazás esetén a módszer egy kiegészítő szűrési lépést igényel, mivel a mérés nem lehetséges közvetlenül a felülúszóból.

4.3 Az adszorpciós mechanizmus vizsgálata

4.3.1 Szerkezet és anyagösszetétel vizsgálatok

4.3.1.1 Röntgendiffrakciós vizsgálat

A montmorillonit szerkezetében, az organofilizálás során bekövetkező változásokat vizsgáltam. A duzzadó agyagásványok egyedi lamelláira bizonyos felületaktív anyagokat (tenzidek, polielektrolitok) lehet felvinni a kationcsere során – melynek metodológiáját már a korábbiakban kifejtettem (4.1.2 fejezet). A röntgendiffrakciós vizsgálat (XRD) lehetőséget ad arra, hogy ezt a felületen kialakuló kapcsolatot kimutassuk. Többek között Liu és munkatársai (2008) végeztek erre irányuló kísérleteket, amelyekben megállapították, hogy kapcsolat van a kristálylap távolság és a lefedett ioncsere kapacitás – tehát a felületaktív anyag beépülése – között.



25. ábra Nyers agyagásvány (Kunipia-F), valamint az M1 és M2 módszer szerint készített agyagásvány adszorbens röntgendiffraktogramja.

A méréseim során kapott diffraktogramon az eredeti Kunipia-F elkülöníthető reflexiót 7.30° (2 Θ) mutat, amelyből a lapközi távolság (d_L) kiszámítható. Esetünkben ez 1,21 nm, ami jellemző a légszáraz nátrium-montmorillonitra. Az M1-Kunipia-F-100 minta mérésekor, ehhez képest a csúcs jelentős elmozdulása (4,34°, 2 Θ) volt megfigyelhető. Az ehhez tartozó, számított d_L = 2,04 nm érték a HTAB kationjainak beépülését jelzi.

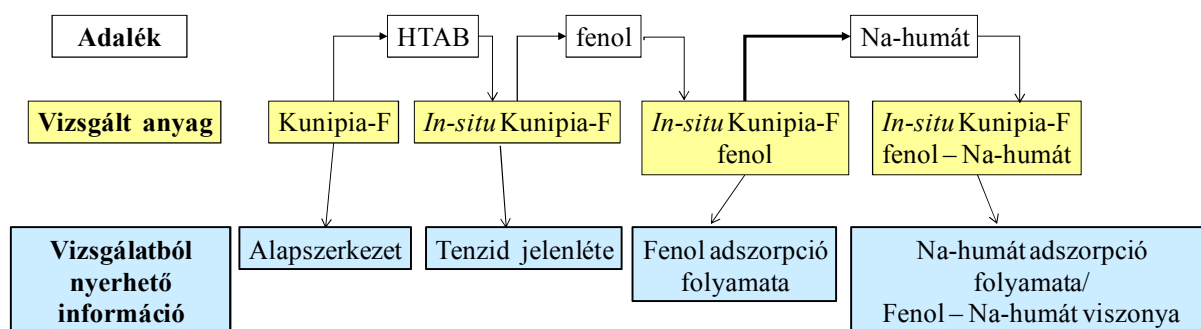
Ezek a kationok nem csak a felület jellegét módosíthatják, hanem az interlamelláris térben oszlopként is viselkednek (Sánchez-Martín és munkatársai 2008; Liu és munkatársai 2008; Zhu és munkatársai 2008; Xi és munkatársai 2010). Sanchez-Martin és munkatársai $d_l = 2,11$ nm laptávolságot mértek (Sánchez-Martín és munkatársai 2008) oktadecil trimetil ammóniummal módosított montmorillonit adszobensen.

Liu és munkatársai (Liu és munkatársai 2008) megfigyelései szerint a laptávolság fokozatosan nő az organofilizáció mértékének a növekedésével. 0,5 és 2,5 CEC-nek megfelelően fedték le a HTA^+ kationokkal az agyagásványt, a laptávolság (dL) ennek megfelelően 1,47-1,91 nm között változott. Lagaly és Dékány (Lagaly és munkatársai 2005) szerint az alkiláncok hosszától és orientációjától függ az interlamelláris távolság.

Az általam vizsgált M2-Kunipia-F-100 mintához tartozó diffrakciós csúcs szintén körülbelül ugyanott található (4.48° , 2θ ; $d_l = 1.97$ nm), mint az előre organofilizált mintához tartozó (M1-Kunipia-F-100) csúcs. A diffraktogram lefutása nagyon hasonló volt az M1-Kunipia-F-100 adszorbensnél kapotthoz, azonban a jóval kisebb intenzitás jelzi, hogy felületaktív anyaggal módosított lamellák véletlenszerű orientációja az *in situ* (M2-Kunipia-F-100) készített adszorbens esetében kifejezettebb (Al-Asheh és munkatársai 2003).

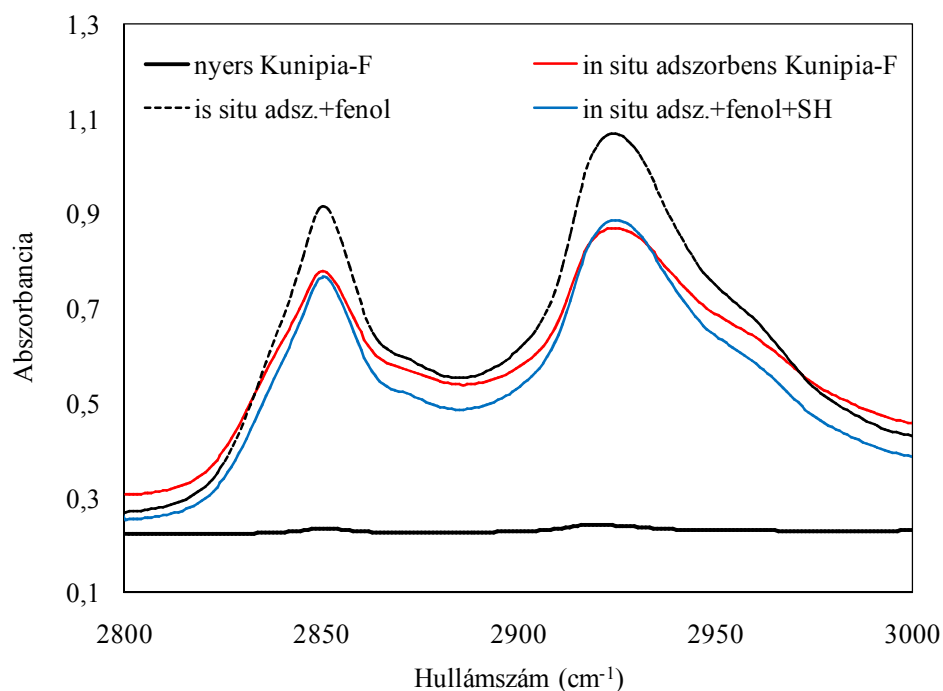
4.3.1.2 FTIR-spektroszkópiás vizsgálatok

Annak érdekében, hogy a tanulmányozott rendszerek viselkedéséről teljesebb képet alkothassunk, nagyon fontos megvizsgálni az adszorbens felületén végbemenő folyamatokat. Infravörös spektroszkópia segítségével összehasonlítottam a különböző állapotú adszorbenseket (Tóth és munkatársa 2007) a következő séma alapján (26. ábra).



26. ábra Az IR spektroszkópiával végzett összehasonlítás menetének sematikus ábrázolása

Ahogy már az előző vizsgálatok során is kimutatható volt (4.3.1.1 fejezet), a tenzid az agyagásvány felületéhez kötődik mindegyik adszorpciós stádiumban. Ezt mi sem jelzi jobban, mint a HTAB tenzidben lévő telített szénláncnak megfelelő csoportok infravörös hullámhossz tartományban mutatott elnyelési sávja. Pontosabban, a C-H vegyértékrezgésekre jellemző erős intenzitású elnyelési sáv, amely a $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ tartományban figyelhető meg (27. ábra).

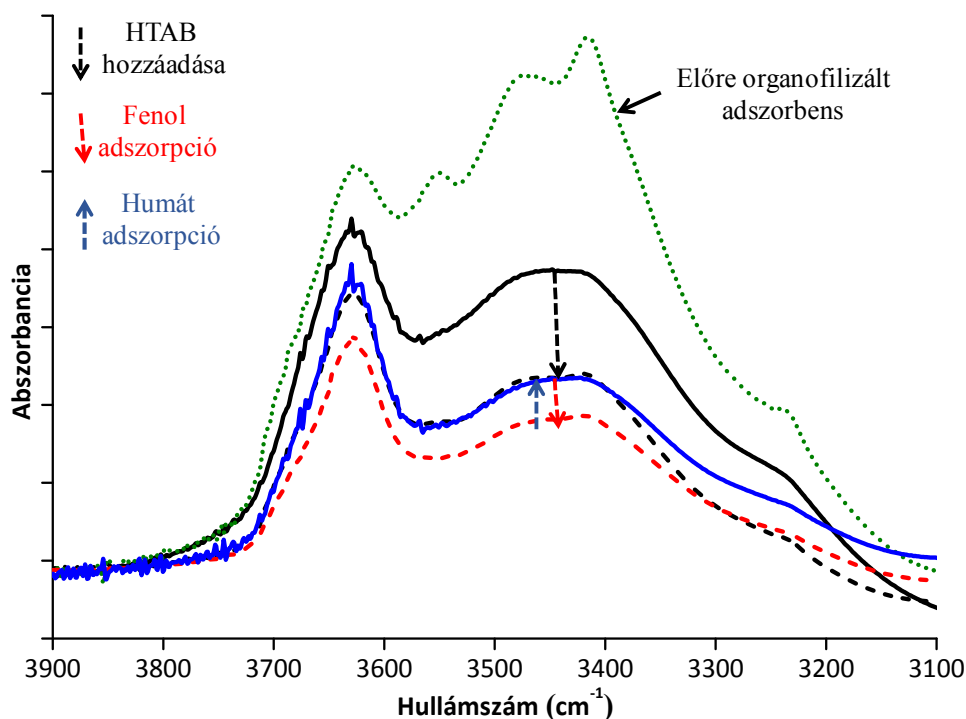


27. ábra Modellszennyezőknek (fenol és nátrium-humát) az *in situ* adszorbens felületére történő beépülésének IR spektroszkópiás vizsgálata

A spektrumokon a szimmetrikus és az aszimmetrikus sávok is elkülöníthetők. Az aszimmetrikus rezgésekhez tartozó sávok mindig nagyobb hullámszámnál jelennek meg. A CH_3 aszimmetrikus vegyértékrezgés $2975\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ (esetünkben széles gyenge intenzitású, takart sáv), CH_2 aszimmetrikus vegyértékrezgés $2935\text{--}2910\text{ cm}^{-1}$ (jól látható, éles sáv), CH_3 szimmetrikus vegyértékrezgés $2885\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ (gyenge, takart sáv), valamint a CH_2 szimmetrikus vegyértékrezgés $2870\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ (jól elkülöníthető sáv) hullámszámnál található (27. ábra).

Továbbá, a tenziddel felületkezelt az agyagásvány organofil (hidrofób) karaktere jól kimutatható az infravörös spektrumokban a $3300\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ -nél található H-O-H rezgéseknek tulajdonított sáv által (28. ábra). A nem organofilizált agyagásványnál az előbb említett

tartományban egy jelentős, jól kivehető széles sáv figyelhető meg, ami az adszorbeált víznek tulajdonítható (Madejová 2003). A tenzid adagolásával ez a “vízsáv” jelentős mértékben csökken, azaz az organofil karaktere nyilvánul meg az új anyagnak.



28. ábra Az előre organofilizált adszorbens különböző állapotaiban készült IR spektrumok

A fenol adszorpciójával továbbá a “vízsáv” intenzitásbeli csökkenését észlelhettük (28. ábra). Fontos megemlíteni, hogy a nátrium-humát és a fenol jellegzetes elnyelési sávjai nem észlelhetők alacsony koncentrációjuk révén (10 mg / L és 10 mg / L TOC), valamint az említett sávok fedésben vannak a tenzid és az agyagásvány sávjaival. Ez arra enged következtetni, hogy a fenol adszorpciójával növeljük az így létrehozott (immár fenolt) tartalmazó adszorbens organofil karakterét. Amint ezen az anyagon végrehajtjuk a nátrium-humát adszorpcióját, az említett “vízsáv” visszaáll az *in situ* adszorbens szintjére (28. ábra). Erre a jelenségre pontos magyarázatot még nem találtam. A legnagyobb valószínűséggel a nátrium-humát apoláris része (a szénváz) kapcsolódik az adszorbenshez, valamint a molekula poláris részei (karboxilcsoport) szabadon maradnak.

Az előre organofilizált adszorbens esetén (28. ábra) az *in situ* organofilizálással ellentétes változást figyeltem meg az infravörös spektrumban. Ennek az adszorbensnek organofőb jelleget kölcsönöz a tenziddel való csatolás. Ezzel magyarázható egyértelműen a

fenol eltávolítási hatékonyságban mutatott különbség a két módszerrel elkészült adszorbensek összehasonlításakor.

4.3.2 Az adszorpció során bekövetkező pH változás

4.3.2.1 Egyedi szennyezők eltávolítása során bekövetkező pH változás

Az eddigi vizsgálatokra alapozva szükségesnek ítéltém, hogy a vizsgált szennyezők koncentrációváltozásával együtt járó egyéb paramétereket is vizsgáljam, annak érdekében, hogy részletesebb információt kapjak az adszorbensek valós működésével kapcsolatban. Az egyik ilyen jól követhető paraméter a pH változása, tekintve, hogy mind az oldatfázisból a felületre megkötődő (az oldatból távozó) anyagok (ionok), mind az adszorbent alkotó agyagásvány és tenzid ionjai megváltoztathatják az oldat kémhatását.

Először tehát a felületre megkötődő (az oldatból távozó) anyagok befolyását vizsgáltam a pH változása révén, meglehetősen egyszerű kísérletben. Három főzőpohárban készítettem el a mintákat: az első 500 mg / L koncentrációjú agyagásvány szuszpenzió volt, a második a kationcsere kapacitás 100 %-ának megfelelő mennyiségű tenzid, a harmadik az *in situ* adszorbens, melyet szintén 500 mg / L tömegkoncentrációjú agyagásvánnyal és a kationcsere kapacitás 100 %-ának megfelelő mennyiségű tenziddel készítettem el. A szuszpenziók, illetve az oldat pH-ját megmérve az alábbi eredmény adódott (9. táblázat):

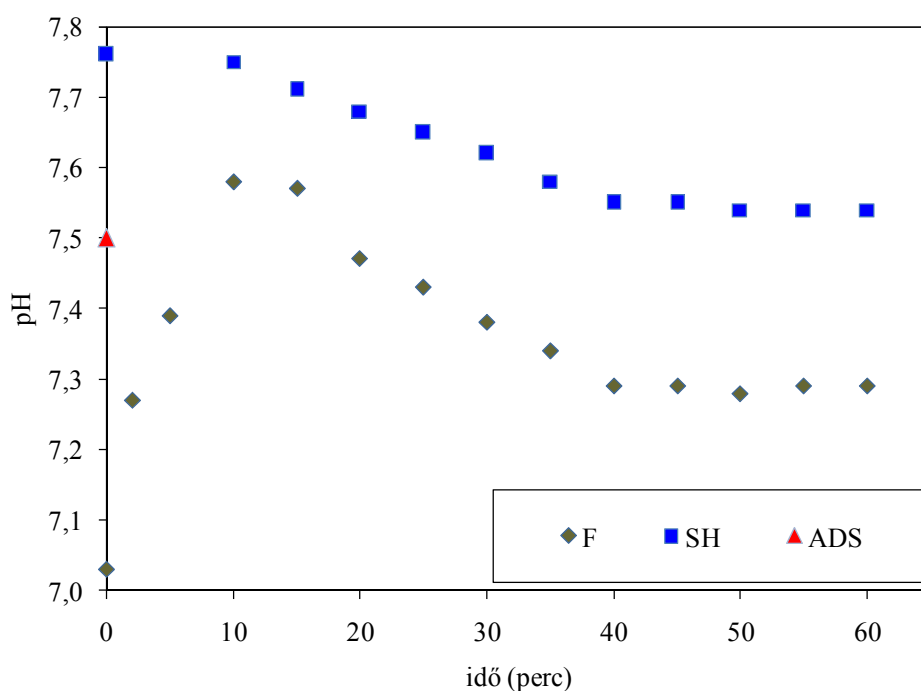
9. táblázat A kiindulási oldatok és szuszpenziók pH-ja

Vizsgált minta	pH
ionmentes víz	6,9
agyagásvány, Kunipia-F (500 mg/L)	7,9
kationos tenzid, HTAB ($5,75 \times 10^{-4}$ mol/dm ³)	5,9
<i>in situ</i> adszorbens (500 mg/L)	7,5

Az agyagásvány szuszpenzió a referencia Milli-Q vízhez képest 1 egységgel növelte meg a pH-t. Ennek oka, hogy a Kunipia-F agyagásvány egy Na-bentonit, tehát a felületén levő negatív töltést kompenzáló kationok mind nátrium ionra vannak cserélve, ez pedig vizes közegben a felületen lecserélődik a víz öndisszociációjából származó protonra. A hexadecil-

trimetil-ammonium bromid ezzel szemben az agyagásvánnyal közel megegyező mértékben csökkenti a pH-t. A kész adszorbens pH értéke 7,51, amely egyben azt is jelenti, hogy olyan adszorpciós kísérlet esetén, ahol az eltávolítandó vegyületet teljes mértékben sikerül adszorbeálni, ott a kezelés végén az oldatfázis pH-ja ezt az értéket fogja megközelíteni.

A kiindulási anyagok pH értékeinek megállapítása után a folyamat során bekövetkező változásokat vizsgáltam. A kísérletek során Milli-Q vízben 10 mg / L koncentrációnak megfelelő mennyiségű fenolt illetve 16,7 mg / L koncentrációnak megfelelő (10 mg / L TOC koncentráció) nátrium-humátot, majd 500 mg / L koncentrációban Kunipia-F agyagásványt, illetve a CEC 100 %-ának megfelelő mennyiségű HTAB kationos tenzidet használtam. A kísérlet összesen 60 percig tartott, 40 perces (40 fordulat/perc fordulatszámú) keverés és 20 perces ülepitéses szakasszal, a fenolt tartalmazó minta esetében. Nátrium-humát esetén a kísérletben annyi változtatást kellett végrehajtani, hogy a keverést 40 perc után is folyamatosan fenntartottam (a kísérlet időtartama ebben az esetben nem a szokásos 60, hanem 90 perc volt, ahol a 20 perces ülepitési szakasz a 70. percnél kezdődött).

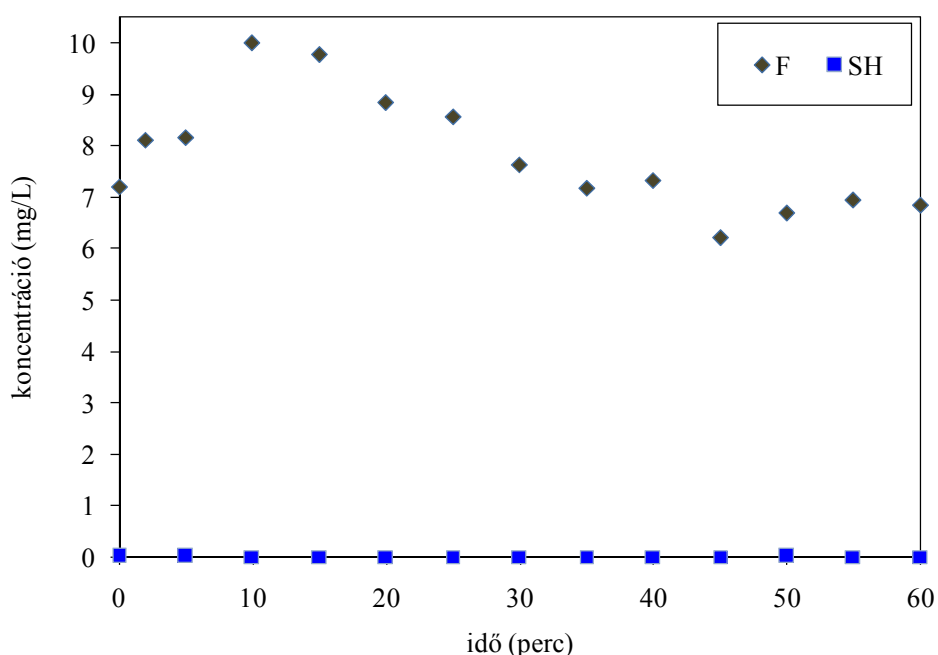


29. ábra A pH változása fenol (F) és nátrium-humát (SH) egyedi szennyező adszorpciója közben. Az adszorbens hozzáadása előtt a fenol kiindulási pH értéke 7,03, a nátrium-humáté pedig 7,76. Összehasonlításként az adszorbens (ADS) pH-ja is ábrázolva van.

Ennek célja az volt, hogy megállapítsuk, hogy a pH meghatározott értékre történő beállta vajon az ülepedési szakasz kezdetével függ-e össze, vagy az állandósulás a további keverés során is fennáll, illetve, hogy megállapíthassuk, történik-e a 60. perc után további pH változás. A pH vs. t (idő) görbék a 29. ábrán láthatók.

Jól látható, hogy a két vegyület esetén jelentősen eltér a pH görbék időbeni lefutása. A fenol esetén közel semleges tartományban, pH 7 körül indul a görbe, majd az adszorbens hozzáadásával 10 percen keresztül növekszik a pH, ezután viszonylag lassan csökken egészen a 40. percig (az ülepités szakasz kezdetéig), ahol 7,3 körüli pH állandósul. A növekedő szakasz végén a maximális pH érték (7,57) közel azonos a korábbi mérés során az adszorbensre jellemző 7,50-es pH-val, majd ezen túl kezd el újra csökkenni.

Nátrium-humát esetén a kiindulási pH 7,76. Ez lassan csökken egy részről az adszorbens hozzáadása miatt (amely szintén lúgos, a pH értéke 7,50), másrészt pedig abból az okból, hogy a kísérletek során a humát nátrium sóját alkalmaztam, amely enyhén lúgosan hidrolizál. Ebben az esetben a pH végig csökken, méghozzá viszonylag lassan, és a fenolhoz hasonlóan a 40. perctől kezdve állandó értéket tart.



30. ábra A koncentráció időbeni változása fenol és nátrium-humát egyedi szennyezők adszorpciója közben.

Mint azt korábban említettem, ezt a mintát 70 percig kevertetem, majd 20 percig ülepítetem, melynek eredményeként megállapítható, hogy a 40. perc körül állandósuló pH érték a továbbiakban számottevően nem változik, hiszen a 60. perctől a 90. percig mindösszesen 0,04 a változás. Ezen kísérletek során a koncentrációk változását is követtem (spektrofotometriásan), melyeknek az egyes időpontokban mért értékeit a 30. ábrán mutatom be.

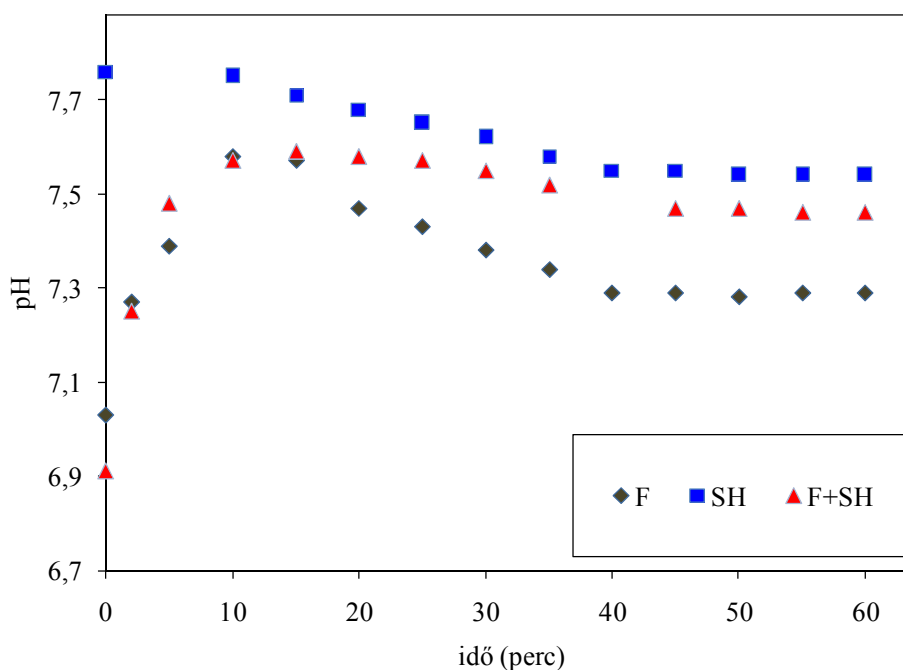
A fenol tartalmú minta koncentrációja viszonylag széles tartományban váltakozik, majd 35-40 perc után kezd beállni az egyensúlyi állapotba. A nátrium-humát (SH az ábrán) ezzel szemben azonnal eltűnik az oldatból, már az első mintavételi pontban közel 100 %-ban megkötődik az adszorbensen. Ez az állapot tulajdonképpen nem is változik a kezelés elejétől a végéig. A kísérlet alátámasztja a korábbiakban tapasztaltakat, miszerint a nátrium-humát egyensúlya lényegesen hamarabb beáll, mint a fenolé, illetve megállapítható, hogy a fenol ilyen módon történő adszorpciójához legalább 40 perc kezelési időre van szükség.

4.3.2.2 Két szennyező együttes adszorpciója során bekövetkező pH változás

Az egyedi szennyezők adszorpcióval történő eltávolításának vizsgálata során megállapítható volt, hogy mind a fenol, mind a nátrium-humát esetén más-más a pH görbe lefutása. Éppen ezért felmerül a kérdés, hogy két szennyező együttes jelenlétében hogyan fog a pH változni, melyik lesz ebből a szempontból domináns. A kísérlet során 10 mg / L fenolt és 10 mg / L (TOC) nátrium-humátot kezeltem 500 mg / L koncentrációjú, tenziddel 100 %-ban lefedett Kunipia-F nátrium-bentonittal.

A kísérlet során a koncentrációk változását is követtem, és az eddigieknek megfelelően 60 percig tartott a kezelés (amely a munka során általánosan alkalmazott 40 perces keverési és 20 perces ülepítési fázisból állt). A pH-változást diagramon (31. ábra) ábrázoltam, a korábbi (egyedi szennyezőkkel kapott) eredményekkel együtt, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében.

A két vegyület együttes adszorpciója során nem érvényesül egyértelműen egyik szerves anyagra jellemző görbe sem, inkább ezek lefutási módjának összetevődéséről beszélhetünk. A kezdeti szakaszban a fenolra jellemző lefutást tapasztalhatjuk, 6,9-es pH értéktől igen rövid, 10 percnyi idő alatt eléri a 7,6-os értéket, majd további 5 percig csekély mértékben tovább nő.

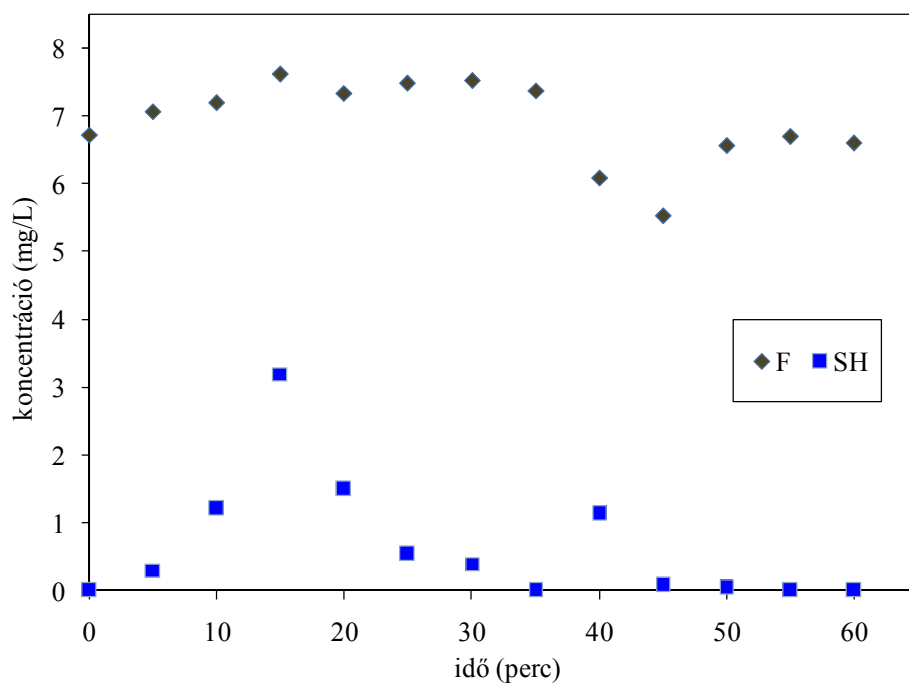


31. ábra A pH változása az adszorpció során, két szennyező együttes kezelése (F+SH) összehasonlítva az egyedi szennyezők kezelése során tapasztalt pH változással (fenol F; nátrium-humát SH)

Ezt követően viszont inkább a nátrium-humátra jellemző a görbe lefutása, hiszen egészen kis mértékben csökken a pH (a fenol esetén ez a változás szembetűnőbb) egészen a 40. percig, ahol állandósul, ami viszont mind a két szennyezőre jellemző már. A két szennyezős rendszerben a szerves anyagok egymásra gyakorolt hatása folyamatos, amelyet alátámaszt, az hogy a rendszerben minden időpillanatban jelen van mind a fenol, mind a nátrium-humát (még ha ez utóbbi nagyon csekély koncentrációban is).

A fenol pH görbéjén látható, maximumot követő jelleg a fenol egyensúlyra történő beállásának lassú sebességére utal.

A pH-követés eredményeinek kiértékeléséhez a koncentráció változásának követése jelentős segítséget nyújt (32. ábra). Eszerint, összhangban a kapott pH eredményekkel, a nátrium-humát koncentrációja lassan tud beállni az egyensúlyi értékre, a görbéjén két csúcs is látható. A második csúcs a kezelés 40. percnél látható, abban az időpontban, mikor a fenol koncentrációja lecsökken.

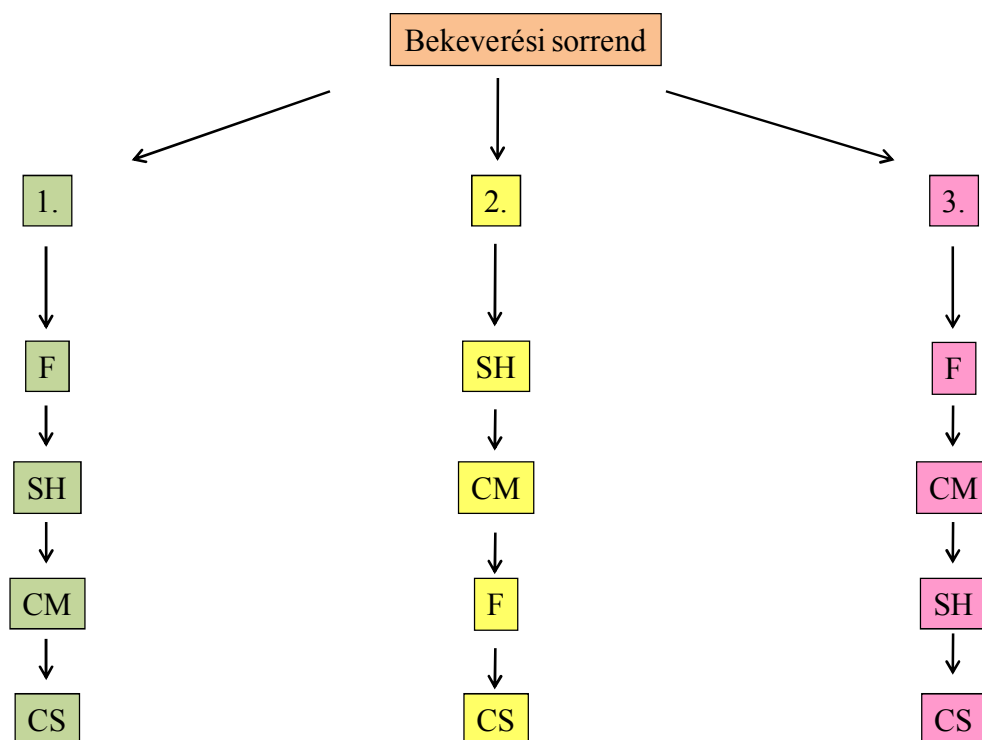


32. ábra A koncentráció időbeni változása fenol (F) és nátrium-humát (SH) modellszennyezők együttes adszorpciója közben.

Látható, hogy a két szennyező együttes jelenlétében a pH görbe a kezdeti szakaszban a fenol, majd ezt követően a nátrium-humát pH görbéjének tendenciáját követi (31. ábra). Ez alátámasztja, hogy a két anyag egymásra folyamatos hatással van, tehát befolyásolják egymás adszorpcióját (32. ábra).

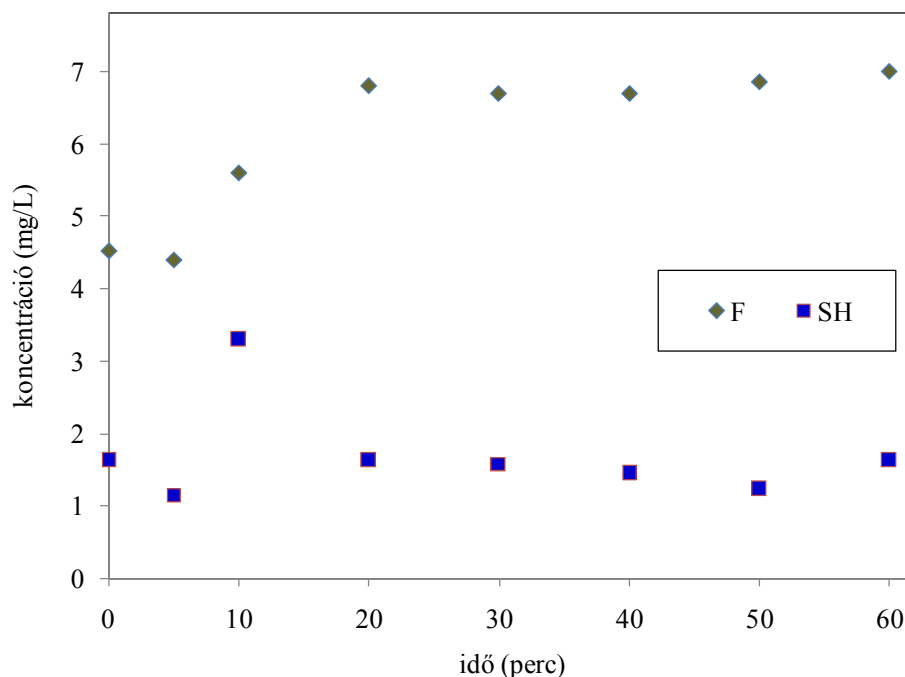
4.3.3 A bekeverési sorrend változtatásának hatása az adszorpció mechanizmusra

Az utolsó adszorpció kísérletcsoportban a vizsgált szerves vegyületek és az adszorbenst alkotó komponensek beviteli sorrendjének változtatásával járó hatásokat vizsgáltam. Mivel az anyagok bevitelének sorrendje általunk szabadon változtatható paraméter, ezért érdemes megvizsgálni, hogy milyen esetben ideális az adszorpció, mind hatékonyság, mind pedig az egyensúlyi koncentrációk szempontjából (33. ábra).



33. ábra. A bekeverési sorrend változtatásának sémája: (1) fenol - nátrium-humát – agyagásvány – kationos tenzid; (2) nátrium-humát – agyagásvány – fenol – kationos tenzid; (3) fenol – agyagásvány – nátrium-humát – kationos tenzid; (F-fenol, SH-nátrium-humát, CM-agyagásvány, CS-kationos tenzid)

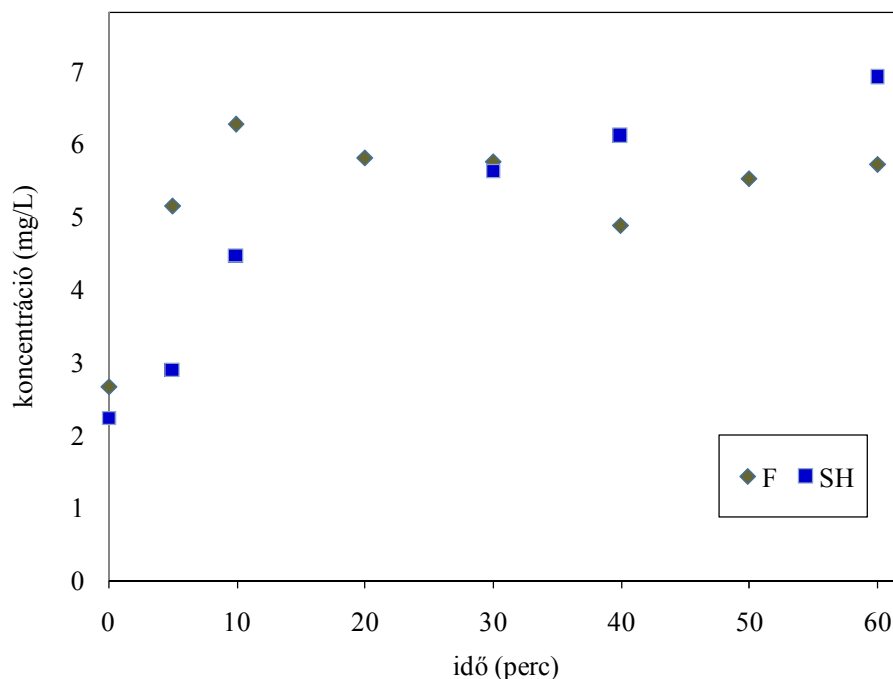
A kísérletsorozatban 10-10 mg / L koncentrációjú fenolt, illetve nátrium-humátot (nátrium-humát esetén TOC) kezeltem 500 mg / L Kunipia-F agyagásványon, melyhez 100 % CEC-nek megfelelő mennyiségű hexadecil-trimetil-ammonium bromidot adtam. A kísérlet a már részletezett 60 perces rutin szerint zajlott. Három különböző bekeverési sorrendet alkalmaztam. Az első (1) az eddigiekben is alkalmazott: fenol-nátrium-humát-agyagásvány-tenzid volt. A koncentrációváltozás az alábbiakban látható (34. ábra).



34. ábra. A bekeverési sorrend változtatásának hatása az adszorpciós egyensúlyra a koncentráció változásának követésével az (1) bekeverési módszer során (fenol F; nátrium-humát SH)

A fenolnak az első 5 percben több mint fele adszorbeálódik, majd a 10. perctől visszaoldódik az oldatfázisba, és 20 perc után egy közel állandó értékre beáll a koncentrációja. A nátrium-humát ebben a kísérletben meglepő módon nem kötődött meg az organofilizált agyagásványon teljes mértékben, hanem 1-2 mg / L teljes szerves széntartalomra vonatkoztatott koncentrációra áll be. Az 5. és 10. perc között a koncentrációja az oldatfázisban megnő, majd hirtelen csökken, a fenollal éppen ellentétesen.

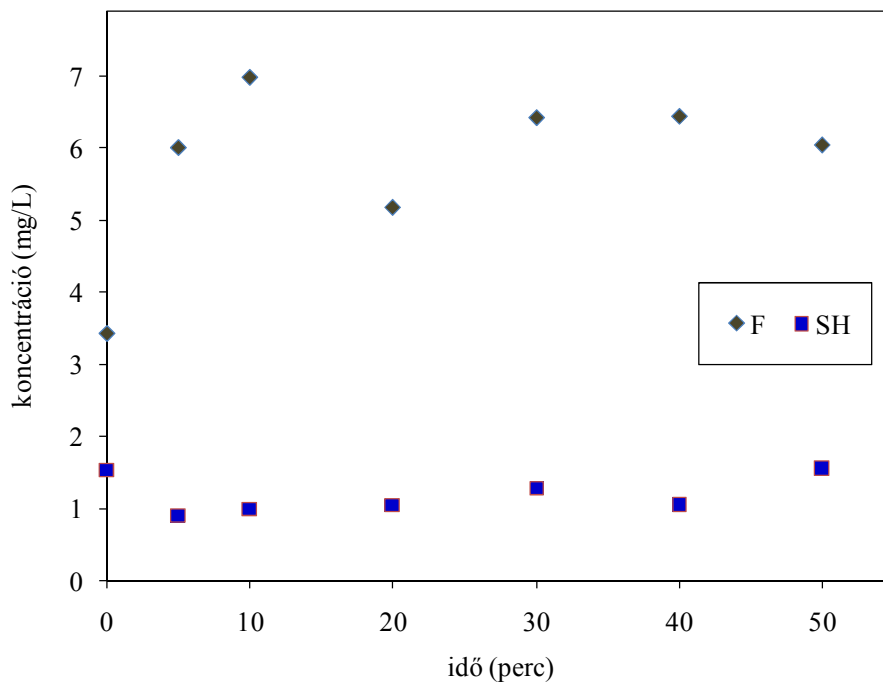
Mivel a kísérletek során csupán a bekeverés sorrendje változott ezért a következő kísérletek során csak a megváltoztatott sorrendre térek ki részleteiben. A második mérés során (2) a következő sorrendet alkalmaztam: elsőként a fenolt mértem be, ezt az agyagásvány, majd a nátrium-humát követte, legvégül pedig a tenzid került bemérésre. A koncentráció változása így a következő (35. ábra).



35. ábra A bekeverési sorrend változtatásának hatása az adszorpciós egyensúlyra a koncentráció változásának követésével az (2) bekeverési módszer során (fenol F; nátrium-humát SH)

Amennyiben a fenol a legelső bemért vegyület, és a nátrium-humát helyett az agyagásvány követi, a rendszer nem működik. A fenol koncentrációja ugyan 20 perc után állandósul, de a nátrium-humát koncentrációja (a kezdeti megkötődés után) a kezelés végéig nő az oldatfázisban, holott az eddigi kísérletekben szinte teljesen eltávolítható volt. A kísérletet 20 mg / L fenol koncentrációval is elvégezve (a többi paraméter változatlanul hagyása mellett) megállapítható, hogy a fenol koncentrációja kb. 30 perc elteltével áll be konstans értékre, a nátrium-humáté pedig mintegy 50 perc alatt. A két szennyező együttes, hatékony kezeléséhez ez a bekeverési sorrend nem előnyös.

A következő kísérletben (3) a két szennyező sorrendjét cseréltem (nátrium-humát-agyagásvány-fenol-tenzid). Az eredmények az alábbi ábrán láthatóak (36. ábra). Amennyiben a fenol és a nátrium-humát sorrendjét megcseréljük, a rendszer újra hasonlóan viselkedik, mint a kísérletek túlnyomó többségében: a nátrium-humát koncentrációja azonnal egyensúlyba kerül, míg a fenolé 30 perc után áll be állandó értékre.



36. ábra A bekeverési sorrend változtatásának hatása az adszorpciós egyensúlyra a koncentráció változásának követésével az (3) bekeverési módszer során (fenol F; nátrium-humát SH)

A kísérletek alapján megállapítható, hogy a vizsgált két szennyező együttes kezelése lehetséges, viszont a bekeverés sorrendje az eltávolítás szempontjából meghatározó, ugyanis a nátrium-humát utólagos (adszorbens beadagolása utáni) hozzáadása esetén a rendszer egy szennyezősként viselkedik. A nátrium-humát és a fenol együttes és egyidejű jelenléte gyorsítja a fenol egyensúlyának beállítását, tehát segíti a fenol eltávolítását, ugyanakkor a nátrium-humát eltávolítási hatékonysága ebben az esetben bizonyos mértékig romlik.

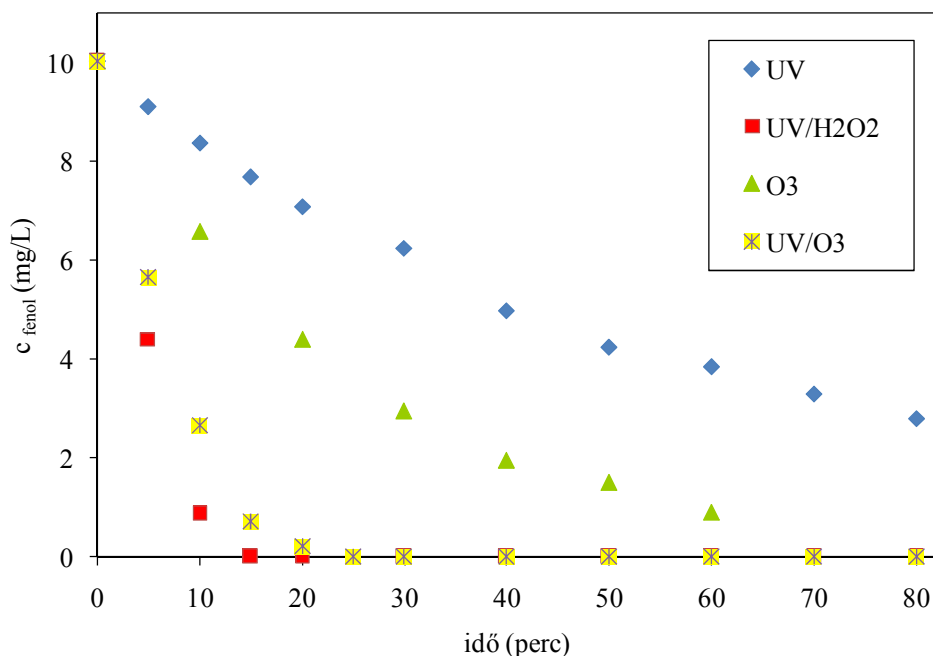
4.4 Nagyhatékonyságú oxidációs módszerek hatása a szennyezők eltávolítására

Fenol (10 mg / L) bontását végeztem ionmentes víz és kisteleki termálvíz mátrixban UV, UV/H₂O₂, UV/O₃ és O₃ segítségével. A kezelt térfogat minden esetben 500 mL volt. A mintavételek általában 10 percenként történtek a bontás során – néhány kivételtől eltekintve. Egyes módszereknél ugyanis a 10 perces köztes mintavételi idő túl hosszú volt a módszer hatékonyságához viszonyítva – itt köztes (5 perces) méréseket iktattam be. A mérendő mintákat közvetlenül a reaktortérből vettem (üvegpipettával). A koncentráció meghatározásra HPLC-vel történt, kalibráció alapján.

A bontást legalább 90 %-os lebomlásig, vagy 80 percig végeztem.

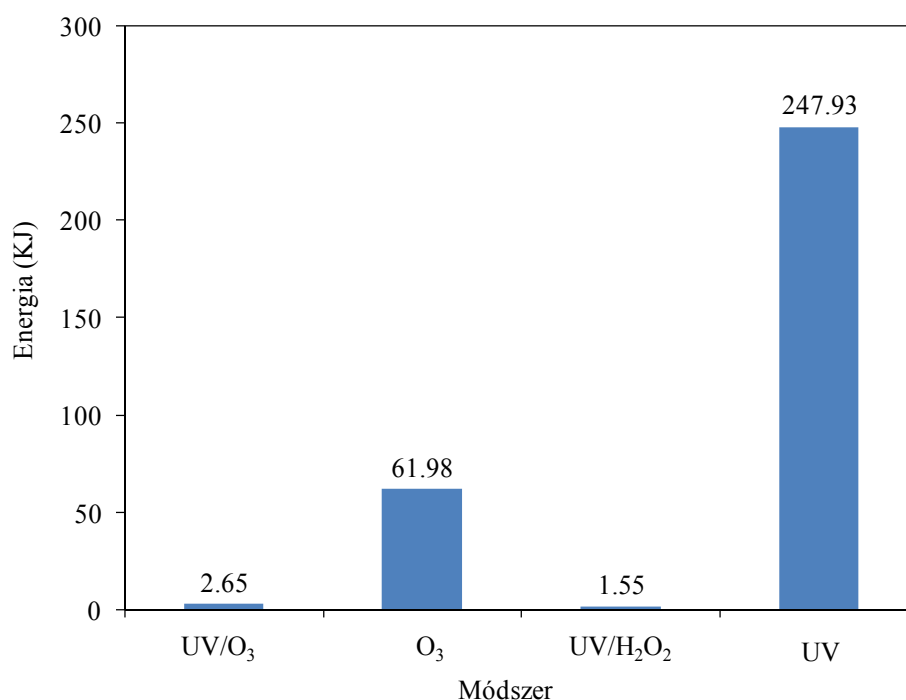
4.4.1 AOP módszerek ionmentes vízben

Ionmentes vízben a négy vizsgált módszer közül a leghatékonyabb az UV/H₂O₂ volt (37. ábra). Ennél a módszernél a fenol 15 perc alatt teljes mértékben elbomlott. Ezt követte az UV/O₃ módszer (25 perc lebontási idővel), majd az O₃ valamint az UV módszerek, kisebb hatékonysággal.



37. ábra. Fenol bontása különböző módszerekkel ionmentes vízben

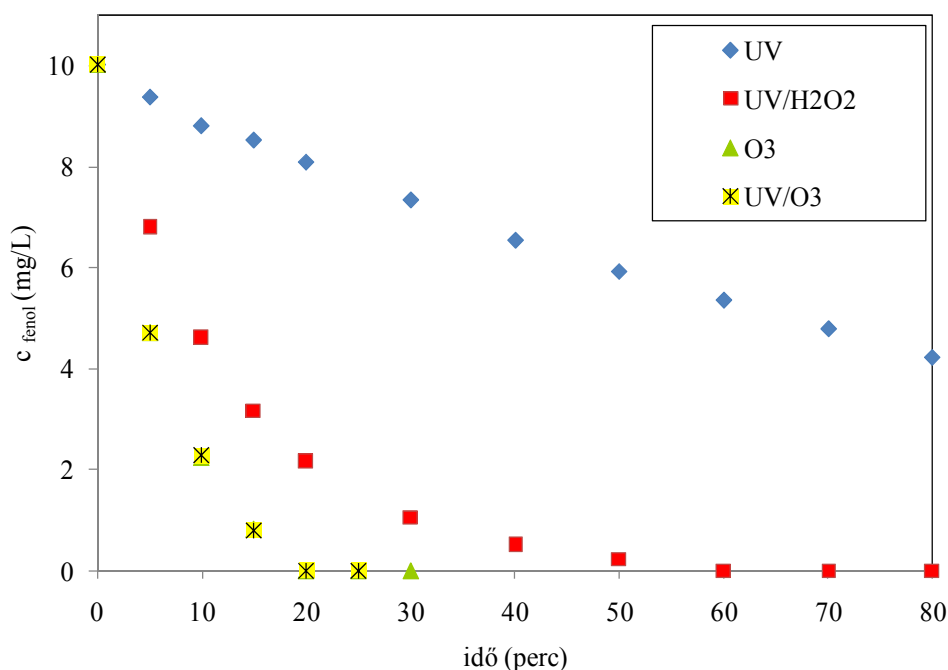
A modellszennyező 90 %-os bomlásához befektetett energiát figyelembe véve hasonló eredményeket kapunk (38. ábra). A szükséges befektetett energia vizsgálata szerint is az UV/H₂O₂ módszer a leghatékonyabb a fenol elbontásában, amikor egyéb vegyület az oldatban nincs jelen. A többi módszer a befektetett energia növekedése szerint a következő: UV/O₃; O₃; UV.



38. ábra. Fenol modellszennyező (500 mL, $c_0 = 10 \text{ mg / L}$) 90 %-os elbontásáig szükséges befektetett energia alakulása különböző nagyhatékonyságú oxidációs módszerek vonatkozásában, ionmentes vízben

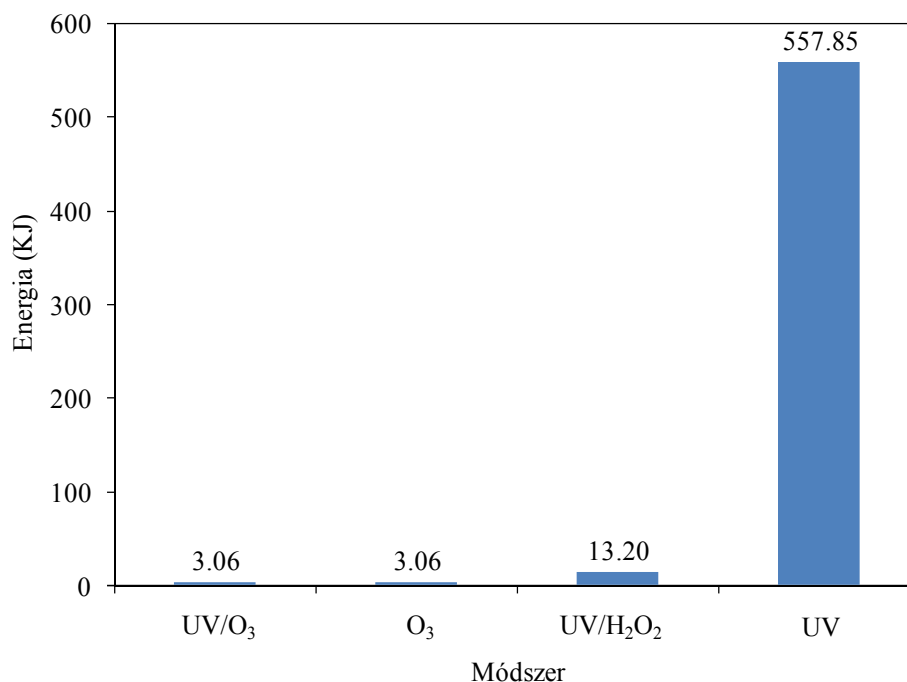
4.4.2 AOP módszerek valós termálvízben

Kisteleki valós termálvízben az eredmények – a várakozásnak megfelelően – kissé eltérőek voltak az ionmentes vízben tapasztaltaknál. Az ózon hatására történő bomlás a termálvizes közegben lényegesen gyorsabb volt, mint az ionmentes vizes közegben. Az O₃ és az UV/O₃ módszerekkel hasonló eredményt sikerült elérni, a két módszer szinte megegyező bontási görbét mutat. Az ionmentes vízben tapasztalt UV hozzájárulás ebben az esetben, a mátrixhatás következtében nem tapasztalható. Az UV/H₂O₂ módszer hatékonysága szintén csökkent a valós termálvízben, az UV módszerrel pedig a termálvizes közegben sem lehetett jó eredményt elérni a másik három vizsgált módszer viszonyításában (39. ábra).



39. ábra. Fenol bontása kisteleki termálvízben különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal

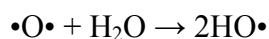
A befektetett energia szerint – a valós termálvízes közegben – a fenol bontása az O₃ és az UV/O₃ módszerekkel egyformán jó hatékonysággal volt elérhető. Az UV/H₂O₂ módszer hatékonysága ebben a közegben csökkent, míg az UV módszer hatékonysága ebben a közegben jelentősen csökkent (40. ábra). A tapasztaltakat a termálvízben jelen levő egyéb (szerves) komponensek magyarázzák. Az ózonos kezelés során az ózon közvetlenül a bontandó vegyülettel is reagálhat, valamint az ózon bomlása során keletkező reaktív gyökökkel is, ennek következtében az oldatban jelen levő egyéb szerves vegyületek inicializálják a gyökök képződését – így (bár némileg nagyobb energia befektetésre van szükség a valós termálvízben) összességében a jelenlevő szerves vegyületek között nem alakul ki kompetíció.



40. ábra. Fenol modellszennyező (500 mL, $c_0 = 10 \text{ mg / L}$) 90 %-os elbontásáig szükséges befektetett energia alakulása különböző nagyhatékonyságú oxidációs módszerek vonatkozásában, termálvízben

A feltételezés vizsgálatára a három hatékonyabb módszerrel elvégeztem a modellszennyező bontását nátrium-humát (3-5-10 mg / L) tartalmú ionmentes vízben és valós termálvízben is (9. táblázat).

Látható, hogy mindhárom módszer hatékony humin jellegű vegyületek jelenlétében is. Azonban az eredmények alapján feltételezhető, hogy az UV/O₃ módszer alkalmazása lehet a legkedvezőbb a nagyobb szerves anyag tartalmú termálvizek fenol típusú szennyezőinek az eltávolításában. Az UV fény okozhatja a jelen levő szerves vegyületekből közvetlenül képződő gyökök kialakulását, egyben hatékonyan bontja a keletkezett ózont. Az ózon bomlásakor keletkező naszcensz oxigén a szerves vegyületek fotooxidációjával a gyökös folyamatok felé tolja el a reakcióutak arányát. Tehát az ózon vizes oldatát besugározva ($\lambda = 254 \text{ nm}$) a képződő, gerjesztett állapotú oxigénatom közvetlenül két HO•-öt képez:



Ezek aztán részben az ózon, részben pedig a jelen levő szerves anyagok bomlását iniciálják. Ezzel együtt az ózon vizes oldatának UV fénnel történő besugárzásakor H₂O₂ is képződhet, amely lényegesen több lehet, mint az ózon saját bomlásában keletkező peroxid.

9. táblázat Fenol bontása UV/H₂O₂, UV/O₃ és O₃ módszerekkel hozzáadott nátrium-humát (c₀ = 3-5-10 mg / L) mellett – ionmentes és termálvízben.

c _{SH} (mg/L)	idő (perc)	fenol koncentráció (mg/L)					
		ionmentes vízben			termál vízben		
		UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃	UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃
3,0	0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	5	7,0	4,0	7,6	7,0	7,0	5,9
	10	4,0	0,4	5,8	4,0	4,5	3,0
	20	0,0	0,0	0,0	1,6	1,0	0,5
5,0	0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	5	4,0	6,8	7,6	7,0	6,3	5,9
	10	0,7	3,7	5,7	4,1	3,2	3,0
	20	0,0	0,1	3,1	1,9	0,4	0,5
10	0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	5	4,0	5,7	7,4	7,5	6,1	6,1
	10	1,4	2,8	5,4	5,0	3,1	3,2
	20	0,0	0,0	3,1	2,6	0,0	0,6

Ez magyarázatot adhat az ionmentes vízben történt vizsgálatokban tapasztalt hatékonyságbeli hasonlóságra az UV/O₃ és az UV/H₂O₂ módszerek között. Ugyanakkor a nagyobb koncentrációban (együttesen) jelen levő szerves vegyületek esetén az UV/O₃ módszer hatékonysága a szerves vegyületekből – az ózon bomlásával egyidejűleg – kialakuló gyökök inicializáló szerepének köszönhetően a természetes vizekben jobb hatékonyságot biztosíthat.

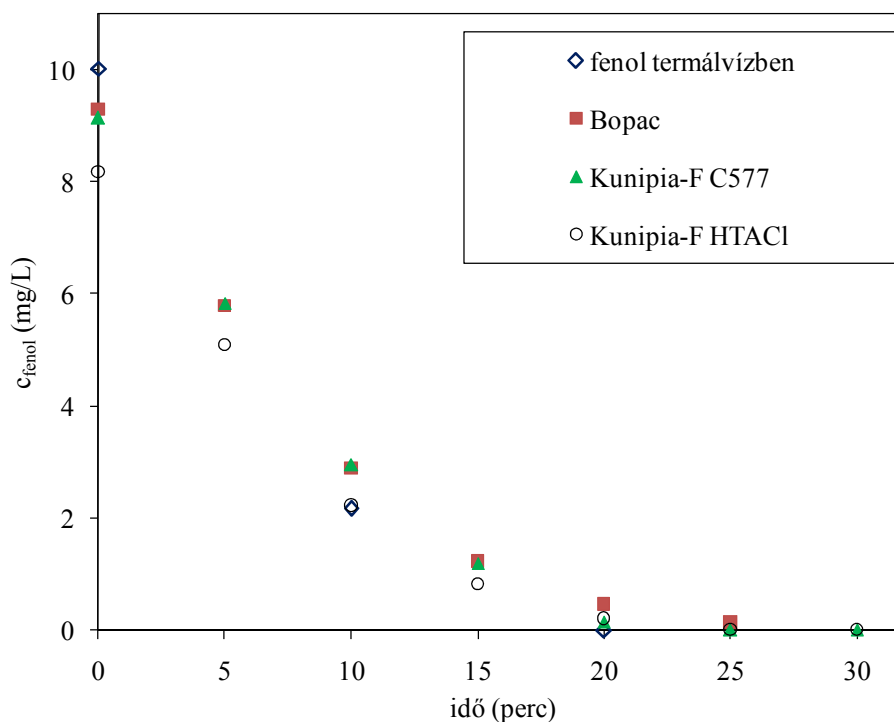
4.5 Adszorpciós és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálása

4.5.1 Előderítés

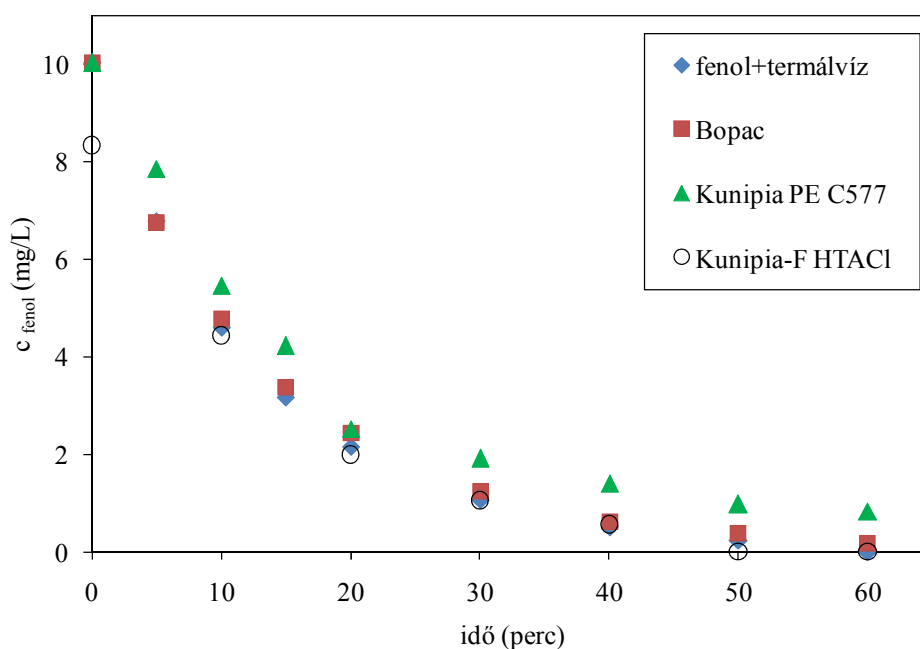
Az eddigi vizsgálatok alapján felmerült a kérdés, miszerint egy olcsó adszorpciós módszerrel eltávolított szennyeződés oldatban maradt részét (maradványát) AOP módszerekkel lehetséges-e hatékonyan eltávolítani.

Erre a célra háromféle hatékony adszorbenst (Bopac 80 mg / L; Kunipia-F 200 mg / L és C577 polielektrolit 50 mg / L; Kunipia-F 200 mg / L és HTACl kationos tenzid a CEC 100 %-nak megfelelően) valamint a gyakorlati szempontból két hatékony AOP (O₃ – 41. ábra; UV/H₂O₂ – 42. ábra) módszert használtam. A kationos tenzid bromid formáját ebben az esetben kloridra cseréltem, biztonsági megfontolásból. A fenol kiindulási koncentrációja 10 mg / L volt, valós kisteleki termálvízben.

Az adszorpciós kezelés az értekezésben már bemutatott, általam kidolgozott *in situ* eljárás szerint történt, 1000 mL ösztérfogatban. Ezután, a már derített oldatok tiszta fázisából 500 mL-t kivéve – egyéb kezelés nélkül – indítottam a választott AOP kezelést. Az eredmények kiértékelésének megkönnyítésére ábrázoltam az adszorpción átesett oldatok bontási görbéje mellett az előkezelés nélküli oldat bontási görbét is.



41. ábra. Előderítés utáni szennyező eltávolítás O_3 módszerrel.



42. ábra. Előderítés utáni szennyező eltávolítás UV/H₂O₂ módszerrel.

Az adszorpcióval kezelt oldatok AOP kezelése során láthatóak kisebb különbségek a bontás gyorsaságában – azonban szignifikáns különbség egyik módszernél sem látható. Megállapítható, hogy bármely – a vizsgáltak közül való – adszorpciós előkezelés az AOP kezelés időtartamát nem tudja lényegesen lecsökkenteni, hatékonyságát nem tudja növelni. Az adszorpció során maradnak az oldatban olyan részecskék, amelyek az UV fényt árnyékolják, vagy elnyelik. A jelenlevő molekulák versengenek az ózon bontásakor keletkező gyökökért. Emiatt nem tudjuk elérni a modellvegyület eltávolítására megcélzott hatást. Megállapítható, hogy mind az adszorpciós módszer, mind az AOP hatékony az általam vizsgált szerves szennyező eltávolításában. Azonban az adszorpció utáni AOP kezelés csak jelentős költséggel (alapos szűrés) lehetne hatékonyan kivitelezhető, azonban ebben az esetben is fennáll az esélye annak, hogy - bár a kolloid szemcsék eltávolítása megtörtént – a természetes agyagásvány felületéről az oldatba kerülő molekulák kompetícióba kerülnek a szennyeződéssel, ami az AOP módszer hatékonyságának rovására mehet.

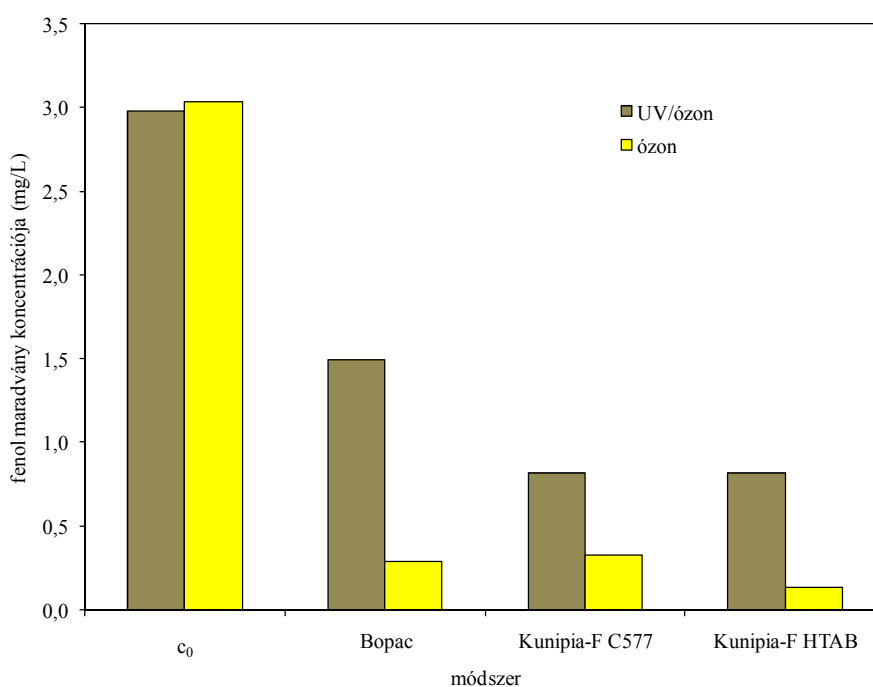
4.5.2 Utóderítés

A kombinált módszert alkalmazó kísérletek második csoportjában a nagyhatékonyságú oxidációval kezelt oldatok deríthetőségét és a maradvány adszorpciós eltávolíthatóságát

vizsgáltam. A már említett – termálvízben legjobb eredményt adó - két módszer (O_3 ; UV/ O_3) segítségével az oldatok kiindulási (10 mg / L) fenol tartalmát ~ 70%-ban elbontottam, majd a maradvány fenol derítését végeztem három adszorbenssel (1: Bopac; 2: Kunipia-F 200 mg / L C577 polielektrolittal; 3: Kunipia-F 200 mg / L 100 % CEC HTAB-vel). A kezelt – valós, kisteleki termálvizes – oldatok össztérfogata 500 mL volt. Az adszorpciós kísérlet a megszokott módszer szerint történt (adszorbens beadagolása gyors bekeveréssel, 40 perces derítéses fázis, majd 20 perces ülepítékes fázis, a 4.1 fejezetben megadottak szerint). A fenol koncentráció változását HPLC-vel követtem.

Amint az a 43. ábrán látható, a maradvány fenol adszorpciós eltávolítása megfelelő hatékonysággal elvégezhető.

Az ózonos kezelést követően a maradvány fenol különösen jól távolítható el a vizsgált módszerekkel (az eredmény < 1 mg / L), azonban az UV/ O_3 módszer után is hasonló hatékonyság érhető el az adszorpcióval, ~1 mg / L-re csökkenthető a maradvány fenol koncentrációja.



43. ábra O_3 és UV/ O_3 módszerrel bontott fenol maradványának eltávolítása adszorpciós módszerekkel

Az AOP kezelés során keletkező főbb bomlástermékek a katekol, a hidrokinon és a rezorcinol. Ezek eltávolításával – amely jelen munkának nem volt tárgya – számos tanulmány

foglalkozik, mind adszorpciós módszer segítségével (Suresh és munkatársai 2012; Yildiz és munkatársai 2005; Suresh és munkatársai 2011), mind nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal (Lasovsky 2007; Pillar és munkatársai 2014; Leszczynska és Kowal 1980).

5. Összegzés

Disszertációmban, a termálvizekben is előforduló szerves vízszennyezők eltávolíthatóságának vizsgálatával foglalkoztam (különös tekintettel a fenol jellegű vegyületekre) adszorpciós, nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel és ezek kombinációjával. Ennek során olcsó, szervesetlen adszorbensek alkalmaztam, amelyek alkalmasak kevésbé poláros szerves szennyezők eltávolítására. Ezt organofilizált adszorbensekkel értem el. Az előre legyártott organofilizált adszorbensnél sokkal olcsóbb *in situ* módszert dolgoztam ki az adszorbens előállítására. Adszorpciós vizsgálatokkal következtetéseket vontam le arra vonatkozóan, hogy kezelendő szennyezett vízben mely anyagok versengenek az adszorbens felületi helyeiért, és több szerves anyag hogyan befolyásolja (javítja/rontja) a másik eltávolíthatóságát, ami a gyakorlati alkalmazás szempontjából szolgáltatathat információkat.

Tekintettel arra, hogy bizonyos vegyületek adszorpcióval nehezen távolíthatóak, szükséges megvizsgálni kombinált eljárás (adszorpció + nagyhatékonyságú oxidációs eljárás) alkalmazásának lehetőségét is. Adszorpciós kísérleteim egy részét ionmentes, más részét modellezett, illetve valós termálvízben végeztem.

A kísérletek során az alábbi modellvegyületek eltávolíthatóságát vizsgáltam; metil narancs, indigó kármin mint anionos karakterű festékek, timol, fenol valamint humát, mint gyakori termálvíz komponens.

Adszorbensként a vizsgálatokban négy fajta bentonitot használtam. Kationcserélő kapacitásukat kihasználva a nátrium-ion formára hozott ásvány felületét különböző mértékben befedtem hexadecil-trimetil-amónium ionnal. Ezt az organofilizálást elvégeztem szeparáltan az agyagásvánnyal, illetve a kezelés során, *in situ* módszerrel, amikor az előre, vízben duzzasztott Na-bentonit szuszpenziót adtam a kezelendő vízhez, majd rögtön ez után a szükséges mennyiségű hexadecil-trimetil-ammonium bromidot (HTAB).

Az adszorpciós vizsgálatok egy részét elvégeztem, nagy bázicitású polialumínium kloriddal (Bopac) is, amelyhez anionos polielektrolitot, illetve HTAB-t is adtam a koaguláció segítésére.

Az adszorpciós kísérleteimet egy hat-keverőlapátos "jar test" (Velp JLT6) készülékben végeztem, amiben lehetőség van az adszorbens bekeverési idejének és a bekeverés fordulatszámának szabályozására. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálatára egy, a kutatócsoportban tervezett, épített, ultraibolya/vákuum-ultraibolya fényforrással ellátott

recirkulációs reaktort használtam. A reaktorban lehetőség volt a vizsgálatoknak megfelelően ózon előállítására, reagensek adagolására.

A modellszennyezők koncentrációját részben spektrofotometriásan, részben HPLC-vel határoztam meg.

Megvizsgáltam a kiszáritott adszorbensek szerkezetét, a HTAB beépülését röntgendiffrakcióval (XRD) illetve infravörös spektroszkópiával (FTIR)

A munkám során egy *in situ* egy lépésben készült agyagásvány alapú adszorbenst állítottam elő, amely hatékonyságát tekintve megelőzi az általánosan elterjedt előre organofilizált agyagásványok által elérhető eltávolítási hatékonyságot. Ezen a jobb eltávolítási hatékonyságon túl az *in situ* módszer mellett szól még az, hogy nem szükséges külön eljárás és energia befektetés az organofil felület kialakítására, hanem az az adszorpcióval egy lépésben kialakítható.

Megállapítottam, hogy a nagyobb kationcsere kapacitású (Kunipia-F 1,15 mmol / g) agyagásvány használatával a vizsgált vegyület nagyobb százalékban távolítható el az oldatból, mint a kisebb kationcsere kapacitással rendelkező (SPV-200 0,82 mmol / g) agyagásvány segítségével – a kationcsere kapacitás bármely vizsgált lefedettsége mellett.

A kísérletek másik részében az agyagásvány felületi töltéshelyeit 4 különböző polielektrolittal módosítottam. Az eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy olcsó és könnyen kezelhető agyagásvány alapú adszorbens segítségével az anionos karakterű vegyületek eltávolítása is lehetséges vizes oldatokból.

Egyedi szennyezőként vizsgálva a timol, a fenol és a nátrium-humát eltávolíthatóságát elmondható, hogy termálvízből az egyedi szennyezők eltávolíthatósága (58-21-98 %) egyértelműen magasabb, mint kicsiny sótartalmú vizekből.

Több szennyező jelenléte esetén az egyes vegyületek egymásra hatása is szerepet játszik az adszorpció alakulásában. Ezen kísérleteimben nátrium-humátot, mint általánosan előforduló, nem ártalmas szennyezőt használtam.

Megvizsgáltam a fenol lebonthatóságát különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal UV sugárzást, UV/H₂O₂ kombinációt, ózonos kezelést, valamint az UV/O₃ kombinációját alkalmazva. Megállapítottam, hogy a szennyező anyag lebontása ionmentes vízben az UV/H₂O₂ módszerrel, termálvízben pedig a két ózonos eljárással hatékonyabb. A határérték alá csökkentésig (90 %-os bomlásig, 10 mg/L fenol koncentrációból kiindulva) csak fele akkora energiát kell befektetni, mint a teljes lebontásig. A befektetett energia az UV/H₂O₂ módszer alkalmazásával 1,55 KJ, amíg az UV/O₃ módszer alkalmazásával 2,65 KJ

az ionmentes vízben végzett bontás esetén. A termálvízben végzett bontások esetében a befektetett energia 3,06 KJ volt egyaránt a két leghatékonyabb módszerben (O_3 és UV/ O_3).

Megállapítottam, hogy nagyhatékonyságú oxidációs eljárással való részleges bontás után a maradék fenol hatékonyan eltávolítható adszorpciós eljárással.

6. Summary

Recently, the main principle of environmental protection resides in the following sentence: low pollution high energy exploitation. This principle is valid in the use of renewable and geothermal energy, which gains more and more importance. In European context, the thermal water sources of Hungary are significant. As already the name suggests, this thermal water can be used as an energy source while keeping in mind the possible. The temperatures of the thermal waters in Hungary are between 30 °C and 105 °C. These waters contain hydrocarbons in relatively small concentrations. This value depends on the water temperature and the localization of the extraction site. Approximately 80 % of the thermal water wells are the source for 80 °C water and are located at Alföld. The emission in the surface waters of the used thermal waters can cause local pollution problems.

The adsorption method is a suitable approach for the removal of organic compounds in low concentrations. The most efficient materials are clay minerals, polyaluminium chlorides or activated carbons. Basically, these adsorbents are the main ones used in modern water treatment technologies. Some of the natural clay minerals can be used as adsorbents. Many organic compounds can interact with the surface of these clay minerals, if they are pre-treated with a cationic surfactant (by the development of an organophilized surface). However, the individual components of an adsorbent system (the nature of the clay mineral, the structure of the organophilic agent, the ionic force and pH of the medium and the chemistry of the pollutants) can affect each other which results various adsorption efficiencies.

The present work targeted the investigation of the removal of organic contaminants (particularly phenolic type compounds) from thermal waters using adsorption methods, advanced oxidation processes and the combination of these two methods.

The organophilized adsorbents are most likely to succeed in the proposed goal, rather than pre-prepared adsorbents. By the adsorption studies, I drew important conclusions concerning the competition for the surface of the adsorbent including the simultaneous pollutant removal. These results can be crucial in case of real applications. Considering that some compounds are difficult to remove by adsorption, it is also necessary to consider the possibility of using a combined removal process (adsorption + highly efficient advanced oxidation process).

To extract more information from the experiments, the adsorption related investigations were carried out both in deionized, model and real thermal water. The

removability of the following model compounds were examined in this study: methyl orange, indigo carmine dyes as anionic compounds, thymol, phenol, and sodium-humate were used as usual thermal water components. Four types of bentonites were used as adsorbents (1. Sodium-bentonite SBS - Süd-Chemie AG, CEC = 0.80 mmol / g; 2. Wyoming type sodium-bentonite SPV 200 - AMCOL Specialty, CEC = 0.82 mmol / g; 3. Kunipia-F sodium-bentonite (Kunimine Industries, Japan, JCSS- 3101, CEC = 1.15 mmol / g and 4. Deriton (Unikén Ltd. Hungary CEC = 0.888 mmol / g). The surface of the clay minerals was covered by hexadecyltrimethylammonium-bromide in various ratios (ranging from 40 % - 100 % cationic exchange capacity). This organophilization method was performed in two ways:

- i.) separately pre-organophilized clay mineral
- ii.) organophilization during the treatment (*in-situ* method), when the swollen sodium-bentonite was added to the contaminated water, and after that the required amount of hexadecyltrimethylammonium-bromide (HTAB) was added immediately.

A part of the adsorption studies were also carried out with high basicity polyaluminium chloride (Bopac). Anionic polyelectrolyte and HTAB were also added to promote the coagulation.

All The adsorption experiments were carried out in a six-paddle "jar test" (Velp JLT6) equipment, in which it is possible to control the mixing time and speed. The advanced oxidation processes were carried out in a recirculation reactor system equipped with ultraviolet / vacuum ultraviolet light source. The production of ozone and the addition of other reagents (like H_2O_2) were also possible in this reactor. The concentration of the model pollutants was determined by a spectrophotometer and by HPLC. The structure of the dried adsorbents and the interaction of HTAB with the clay minerals were examined by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR).

During my PhD, I focused on the *in-situ* clay mineral-based adsorbents, which were more efficient than the widely used pre-organophilized adsorbent. Furthermore, it is important to achieve these high removal efficiencies of the *in situ* method, only a single step is needed. I found that, in case of high CEC values are required. The best example is Kunipia F (1.15 mmol / g) vs. SPV-200 (0.82 mmol / g).

In another series of experiments the surface charge of the clay minerals was modified by four different polyelectrolytes. The results show clearly, that cheap and easy to use clay mineral-based adsorbents are suitable for removing anionic character compounds from water.

It can be stated that the removability of thymol, phenol and sodium-humate as individual pollutants are clearly higher (58-21-98 %) in thermal water than in deionized water. In case of multiple contaminants, the interaction of each compound is also a key factor in the adsorption process. In these experiments the sodium-humate was used which can be found in natural thermal waters.

The degradation of phenol was studied by various high-efficiency oxidation processes, using UV radiation, UV/H₂O₂, ozonization and UV/O₃. It was found that the degradation of pollutants was the most efficient when UV/H₂O₂ was used in deionized water or when ozonization and UV/O₃ was applied in thermal water. Only the half of the energy (100 % energy consumption of the lamp/reactor system is considered when all the phenol is degraded) must be invested to the degradation of phenol to reach the emission limit (90 % decomposition when the starting concentration of phenol was 10 mg / L). The invested energy was 1.55 kJ in the case of using UV/H₂O₂ method and it was 2.65 kJ in the case of using UV/O₃ method in deionized water. In case of thermal water, the invested energy was 3.06 kJ for both of the most efficient methods (O₃ and UV/O₃). It was found that after a partial decomposition by advanced oxidation processes, the remaining phenol can be efficiently removed by adsorption.

7. Publikációs tevékenység (MTMT 10014733)

A disszertáció témájához, a fokozat megszerzéséhez közvetlenül kapcsolódó

Cikkek:

- 1, **Emese Szabó**, Krisztina Vajda, Gábor Veréb, András Dombi, Károly Mogyorósi, Imre Ábrahám and Marcell Májer: Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46, (2011) 1346–1356 IF: 1,19 hivatkozás 3(2)
- 2, Šojić, D., Despotović, V., Orčić, D., **Szabó, E.**, Arany, E., Armaković, S., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Dombi, A., Alapi, T., Sajben-Nagy, E., Palágyi, A., Vágvölgyi, C., Manczinger, L., Bjelica, L., Abramović, B.: Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes Kinetics, degradation intermediates and toxicity: *Journal of Hydrology* volume 472-473, issue, year 2012, pp. 314 – 327 IF: 2,964 hivatkozás 10 (9)
- 3, **E. Szabó**, Zs. Pap, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia, G. Simon: Important aspects on the removal of humic acid and phenolic compounds with clay minerals. “Synergism provided by the pollutants, efficiency given by the media” *Water Air Soil Pollution* 225 2014: 1888 IF: 1,685 hivatkozás 1 (1)
- 4, **Emese Szabó**, Zsolt Pap, Gergő Simon, Andras Dombi, Lucian Baia, Klára Hernádi: New insights on the simultaneous removal by adsorption on organoclays of humic acid and phenol from thermal waters, *Water* Manuscript ID: water-98595 submitted 2015 augusztus

Könyvfejezetek:

- 1, **Szabó Emese**, Veréb Gábor, Kmetykó Ákos, Mogyorósi Károly Dombi András: Szerves szennyezők eltávolítása ipari és termálvizеkből adszorpciós módszerekkel *Dunaújvárosi Főiskola Kiadása* 2009. ISSN 1586-8567
- 2, **Szabó Emese**, Veréb Gábor, Kmetykó Ákos, Mogyorósi Károly, Dombi András, Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel, Removal of organic contaminants of Waters by advanced oxidation Processes, 103-116 *InnoGeo Kft. Szeged*, 2010. ISBN 978-963-06-9621-0

3, Szabó Emese, Dombi András, Gajdáné Schrantz Krisztina, Mogyorósi Károly

Fenol bontása különböző nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel kezeletlen és adszorpciós módszerekkel előkezelt termálvízben

InnoGeo Kft. Szeged, 2012 ISBN 978-963-89689-0-6

4, E. Szabó, K. Vajda, G. Veréb, A. Dombi, K. Mogyorósi, I. Ábrahám, M. Májer

Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals

InnoGeo Kft. Szeged, 2012 ISBN 978-963-89689-0-6

Konferencia részvétel:

Szabó Emese, Veréb Gábor, Kmetykó Ákos, Mogyorósi Károly Dombi András: Szerves szennyezők eltávolítása ipari és termálvizekből adszorpciós módszerekkel *A Magyar Tudomány Hete* Dunaújváros 2009 (előadás).

I. Ábrahám, A. Dombi, M. Májer, K. Mogyorósi, **E. Szabó,** K. Vajda, G. Veréb Removal and analysis of organic pollutatnts in industrial waste water and thermal water

ISEAC 36 Rome 2010. (poszter)

I. Ábrahám, A. Dombi, M. Májer, K. Mogyorósi, K. Gajda-Schrantz, **E. Szabó,** K. Vajda, G. Veréb Removal of organic pollutants from thermal water by adsorption-coagulation methods and advanced oxidation processes *ISEAC 36 Rome 2010. (poszter)*

Emese Szabó, András Dombi, Krisztina Gajda-Schrantz, Károly Mogyorósi, Gergő Simon

Removal of phenol from pre-treated and raw thermal water via different AOP methods

Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces Gdańsk, Poland, July 4-8. 2011. (poszter)

Szabó Emese, Dombi András, Mogyorósi Károly, Schrantz Krisztina

Szerves vízszennyezők eltávolítása adszorpciós módszerekkel és nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal *KAT 2011. Október 5-7. Sümeg (előadás)*

Emese Szabó, András Dombi, Krisztina Gajda-Schrantz, Károly Mogyorósi Removal of phenol from thermal water via different Advanced Oxidation Processes

IPA Workshop Szeged, 2011. december 01. (előadás)

A disszertáció témájához közvetlenül nem kapcsolódó

Cikk és könyvfejezet:

Illés, E., **Szabó, E.**, Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., Gajda-Schranz, K., 2014. Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. *Sci. Total Environ.*, 472, 178-184 IF = 3,26 Hivatkozás: 0

Krisztina Gajda-Schranz, Eszter Arany, Erzsébet Illés, **Emese Szabó**, Zsolt Pap, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Advanced Oxidation Processes for Ibuprofen Removal and Ecotoxicological Risk Assessment of Degradation Intermediates Ibuprofen: *Clinical Pharmacology*, Medical Uses and Adverse Effects pp. 159-232, 2013, ISBN: 978-1-62618-659-0

Konferencia részvétel:

E. Illés, R. Szabó, **E. Szabó**, K. Gajda-Schranz, A. Dombi
Influence of methanol as hydroxyl radical scavenger on the photolytic degradation of ibuprofen and ketoprofen *XXIII. IUPAC Symposium on Photochemistry*, Ferrara, Italy, July 11th-16th, 2010.

Rita Szabó, Zsófia Lénárt, **Szabó Emese**, Dr. András Dombi,
Dr. Krisztina Gajda-Schranz The role of radicals in the degradation of ketoprofen
A Magyar Tudomány Hete Dunaújváros 2010,

A. Dombi, K. Gajda-Schranz, E. Illés, **E. Szabó** Ecotoxicity of ketoprofen degradation products *ISEAC 36* Rome 2010. Oral presentation (előadás)

Dombi András, Gajdáné Schranz Krisztina, Illés Erzsébet, **Szabó Emese**, A ketoprofen bomlástermékeinek toxicitása, *MKE 1. Nemzeti Konferencia*, Sopron, 2011. máj. 22-25. (előadás)

András Dombi, Krisztina Gajda-Schranz, Erzsébet Illés, **Emese Szabó**, Ecotoxicity of ketoprofen degradation products formed during ozonization and O₃/UV combined method, *IPA-HU-SRB Workshop*, Hungary, Szeged, 1-2. december 2011. (előadás)

Abramović B. Alapi T. Arany E. Beszédes S. Bjelica L. Dalmacija M. Despotović V. Dombi A. Farkas J. Gajda-Schranz K. Guzsvány V. Illés E. Kertész Sz. Kler S. Kmetykó Á. Kredics L. László Zs. Manczinger L. Mazellier P. Mogorósi K. Orčić D. Pap Zs. Rajić L. **Szabó E.**

Szabó R. Sojić D. Vágvölgyi Cs. Vajda K. Veréb G. Optimization of cost effective and environmentally friendly procedures for treatment of regional water resources *IPA-HU-SRB Workshop*, Hungary, Szeged, 1-2. december 2011. (előadás)

Arany Eszter, Illés Erzsébet, Farkas János, **Szabó Emese**, Alapi Tünde, Gajdáné Schrantz Krisztina, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Szerves mikroszennyezők bontása fotolízissel és radiolízissel, *Környezetkémiai Szimpózium*, Mátraháza, 2012. okt. 11-12. (előadás)

Dombi András, Arany Eszter, Illés Erzsébet, Farkas János, Karácsonyi Éva, Kmetykó Ákos, Pap Zsolt, **Szabó Emese**, vajda Krisztina, Veréb Gábor, Alapi Tünde, Schrantz Krisztina, Hernádi Klára, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások biológiai és kémiai szennyezők eltávolítására *Környezetkémiai Szimpózium*, Mátraháza, 2012. okt. 11-12. (előadás)

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőimnek, Dr. Pap Zsolt tudományos munkatársnak és Dr. Schrantz Krisztina egyetemi adjunktusnak az odaadó és áldozatkész munkájukért, hasznos tanácsaikért és a segítőkészségükért.

Köszönöm Prof. Dr. Dombi András egyetemi tanárnak a felmerülő problémák megoldására irányuló rendkívül hasznos szakmai tanácsait, az állandó segítőkészségét, azt hogy nagy tudását mindig készséggel osztotta meg velem.

Köszönöm Dr. Mogyorósi Károlynak a hatékony szakmai segítséget, valamint a Babes-Bolyai Egyetem Materials for Environmental Applications elnevezésű kutatócsoportjának és Dr. Lucian Baianak, az egyes vizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségüket.

Köszönetem fejezem ki a Környezetkémiai Kutatócsoport tagjainak valamint Kacsala Katalin technikusnak a munkám során nyújtott építő támogatásukért, biztatásukért.

Köszönöm az IPA Cross-border Co-operation programme HU-SRB/0901/121/116 és a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal NKFP DA_THER TECH_08_A4 által nyújtott támogatást.

Ez úton is szeretném megköszönni a támogatást és a végtelen türelmet a családomnak. Segítő hozzájárulásuk a munkámban nélkülözhetetlen volt.

9. Felhasznált Irodalom

- Abdollahi M., Hassani S., Derakhshani M.; Phenol, Encyclopedia of Toxicology 3 (2014) 871-873
- Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L.; Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology 33 (2003) 1-10
- Atkins P. W.; Fizikai kémia I. Nemzeti Tankönyvkiadó (2002)
- Balázs J., Berger F., Dékány I., Király Z., Patzkó Á., Regdon I., Szekeres M., Tombácz E.; Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok, JATEPress (2008) 169-171
- Banerjee S., Haldar B. C.; Constitution of Ferri-Phenol Complex in Solution, Nature 165 (1950) 1012
- Barkács K., Horváthné Otta K., Nárai G., Süvegh G.; Alkalmazott kémiai laboratóriumi gyakorlatok kémia tanárszakos hallgatók részére. ELTE 1995
- Barton T. J., Bull L. M., Klemperer W. G., Loy D. A., McEnaney B., Misono M., Monson P.A., Pez G., Scherer G.W., Vartuli J.C., Yaghi O.M.; Tailored porous materials, Chemistry of Materials. 11 (1999) 2633-2656
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S.; Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. Separation and Purification Technology 50 (2006) 388-397
- Boa János; Polialumínium klorid, az ígéretes koaguláns, Saját jegyzet a VINYL Kft. 2006. április 25-i Vevőtalálkozóján elhangzott előadásról
- Brezovska S., Marina B., Panova B., Burevski D., Bosevska V., Stojanovska L.; The adsorption characteristic and porous structure of bentonite adsorbents as determined from the adsorption isotherms of benzene vapor, J. Serb. Chem. Soc. 69 (2004) 145-151
- Bühler, R. E. , Staehelin, J., Hoigné, J.; Ozone decomposition in water studied by radiolysis I. Journal of Physical Chemistry, 88 (1984) 2560-2564
- Carmen Hermosin M., Martin P., Cornejo J.; Adsorption mechanism of monobutyltin in clay minerals Environmental Science and Technology 27 (1993) 2606-2611

Churchman G. J.; Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants, *Applied Clay Science* 21 (2002) 177- 189

Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G.; *MWH's water treatment: principles and design*. Hoboken, New Jersey: John Wiley& Sons, Inc. (2012)

Disposal of Waterworks Sludge J. Inst. Wat. Eng. 27 (1973) Final Report, Research Panel No.14

Dombi A., Ilisz I.; *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában. A kémia újabb eredményei*. Budapest: Akadémiai Kiadó (2000) 7-141

Dombi A.; *Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal* MTA Doktori értekezés (2006) 25-26

Epold I., Dulova N., Veressinina Y., Trapido M.; Application of ozonation, UV photolysis, Fenton treatment and other related processes for degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole in different aqueous matrices. *J. Adv. Oxid. Technol.* 15 (2012) 354-364

Erlwein G. G.; *Siemenssche ozonwasserwerke*. Wiesbaden-Schierstein und Paderborn. *Zeitschrift für Elektrochemie*; 8 (1902) 881-887

Gemeay A. H.; Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 251 (2002) 235-241

Ghosh D., Bhattacharyya K. G.; Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science* 20 (2002) 295-300

Giri R. R., Ozaki H., Ota S., Takanami R., Taniguchi S.; Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (2010) 251-260

Gregory J., Duan J.; Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure and Applied Chemistry*, 73 (2001) 2017-2026

Halász J., Hannus I., Kiricsi I.; *A környezetvédelmi technológia alapjai*, Phare (1998)

Hoigné J.; Handbook Of Environmental Chemistry. ed. Berlin, Germany: Springer-Verlag; (1998)

<http://www.webtravel.hu/hun/gyfurd.htm> (termálvíz adatok)

Illés E.; A ketoprofen ózonos bontása. Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel/Removal of Organic Contaminants of Waters by Advanced Oxidation Processes. Szeged: InnoGeo Kft. (2010)

Illés E., Dombi A., Veréb G., Szabó R., Szabó E., Megyeri Cs., Kmetykó Á., Mazzellier P., Mogyorósi K., Gajdáné Schrantz K.; Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel InnoGeo Kft. (2010)

Jakob L., Hashem T. M., Bürki S., Guindy N. M., Braun A. M.; Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol. Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry 75 (1993) 97-103

Jiang J. Q., Cooper C., Ouki S.; Comparisation of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption, Chemosphere 47 (2002) 711-716

Joo J. C., Shackelford C. D., Reardon K. F.; Biophysico-chemical processes of anthropogenic organic compounds in the environment, Chemosphere 70 (2008) 1290-1297

Jovanović N., Janačković J.; Pore Structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite, Applied Clay Sci. 6 (1991) 59-68

Karpati Z., Sajgo Cs., Veto, I., Klopp, G. Horváth I.; Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin - a preliminary report on aromatic compounds, Organic Geochemistry 30 (1999) 701-712

Kiwi j., Pulgarin C., Peringer P., Gratzel M.; Benefical effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment. Applied Catalysis B. Environmental 3 (1993) 85-99

Koetz J., Kosmella S.; Polyelectrolytes and nanoparticles, Springer (2007) 2, 3

Kusic H., Koprivanac N., Bozic A. L.; Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means AOPs: UV-and ozone-based technologies. Chemical Engineering Journal

123 (2006) 127-137

Lagaly G., Dékány I.; Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization, *Advances in Colloid and Interface Science* (2005) 114-115, 189-204

Lasovsky J., Hrbac J., Sichertova D., Bednar P.; Oxidation and chemoluminescence of catechol by hydrogen peroxide in the presence of Co(II) ions and CTAB micelles, *Luminescence* 22 (2007) 501-506

Leszczynska D., Kowal A. L.; The ozonization of hydroxyl-benzenes in the model solution, *Physicochemical methods for water and wastewater treatment* (1980) 123-132

Litter M. I.; Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic system. *Applied Catalysis B. Environmental* 23 (1999) 89-114

Liu R., Frost R.L., Martens W.N., Yuan Y.; Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 327 (2008) 287-294

Lochhead R. Y., Boykin C.M.; An Investigative Study of Polymer Adsorption to Smectite Clay: Polyelectrolytes and Sodium Montmorillonite, *Polymer Nanocomposites*, 8 (2001) 85-98

Ma J., Zhu L.; Removal of phenols from water accompanied with synthesis of organobentonite in one-step process, *Chemosphere* 68, (2007) 1883-1888

Madejová J.; FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1-10

Martín M. A., Tascón J. M. D., Garcia Fierro J. L., Pajares J. A., Tejuca G. L.; The Freundlich model of adsorption for calculation of specific surface areas, *Journal of Catalysis*, 71 (1981) 201-204

Megharaj M., Pearson H. W., Venkateswarlu K.; Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of *Nostoc linckia*, isolated from soil, *Environmental Contamination and Toxicology* 21 (1991) 578-584

Neumann M. G., Gessner F., Schmitt C. C., Sartorio R.; Influence of the layer charge and the

clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension, *Journal of Colloid and Interface Science* 255 (2002) 254-259

Oppenländer, T.; *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reactions, Mechanism, Reactor Concepts.* Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2003

Orolínová Z., Mockovčiaková A.; Structural study of bentonite/iron oxide composites. *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 956-961

Pápay László; *Kristályok, ásványok, kőzetek* JATEPress (1998)

Parsons S.; *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Cornwall, UK (2004)

Patzkó Á., Balázs J., Berger F., Dékány I., Király Z., Regdon I., Szekeres M., Tombácz E.; *Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok*, JATEPress (1996)

Patzkó Ágnes; *A kolloidika alapjai*, Phare (1998)

Pillar E. A., Cam R. C., Guzman M. I.; Catechol oxidation by ozone and hydroxyl radicals at the air-water interface, *Env. Sci. and Technol* 48 (2014) 14352-14360

Plaschke M., Schafer T., Bundschuh T., Ngo Manh T., Knopp R., Geckeis H., Kim J. I.; Size characterization of bentonite colloids by different methods, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 4338-4347

Richards S, Bouazza A.; Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite *Applied Clay Science* 37 (2007) 133-142

Saha N. C., Bhunia F., Kaviraj A.; Toxicity of Phenol to Fish and Aquatic Ecosystem, *Environmental Contamination and Toxicology* 63 (1999) 195-202

Sánchez-Martín M.J., Dorado M.C., Hoyo C., Rodríguez-Cruz M.S.; Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 115-123.

Sarpola A.; The hydrolysis of aluminium, a mass spectrometric study, Oulu University Press (2007)

Schofield R.K., Taylor A.W.; The hydrolysis of aluminium salt solution. Journ. Chem. Soc. (1954) 4445-4448

Shaw D J., Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Budapest Műsaki Kiadó (1986)

Shen L., Jaffé R.; Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater, Marine Environmental Research 49 (2000) 217-231

Snyder S. A., Wert E. C., Rexing D. J., Zegers R. E., Drury D. D.; Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. Ozone Sci. Eng. 28 (2006) 445-460

Staehelein J., Hoigné J.; Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 16 (1982) 676-682

Stanković N., Logar M., Luković J., Pantić J., Miljević M., Babić B., Radosavljević-Mihajlović A.; Characterization of bentonite clay from "Greda" deposit, Processing and Application of Ceramics 5 (2011) 97-101

Stefanovits P., Filep Gy., Fülek Gy.; Talajtan, Mezőgazda (1999)

Su J., Lin H., Wang Q-P., Xie Z-M., Chen Z.; Adsorption of phenol from aqueous solution by organomontmorillonite. Desalination 269 (2011) 163-169

Suresh S., Srivastava V. C., Mishra I. M.; Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review, Intern. Journal of Energy and Env. Eng. 3 (2012) 1-19

Suresh S., Srivastava V. C., Mishra M.; Adsorption of hydroquinone in aqueous solution by granulated activated carbon, Journal of Environmental Engineering 137 (2011) 1145-1157

Szabó R.K., Megyeri C., Illés E., Gajda-Schranz K., Mazellier P., Dombi A.; Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. Chemosphere 84 (2011) 1658-1663

- Szakáll Sándor; Ásvány- és Kőzettan alapjai, Innocenter Kft. (2011)
- Szántó Ferenc; A kolloidkémia alapjai, Gondolat (1987)
- Szederkényi Tibor; Ásvány – Kőzettan, JatePress (1994)
- Tabak A., Afsin B., Caglar B., Koksai E.; Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye), Journal of Colloid and Interface Science 313 (2007) 5-11
- Tombácz E., Szekeres M. Baranyi L., Michéli E.; Surface modification of clay minerals by organic polyions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 141 (1998) 379-384
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G.; Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, Inorg. Chem. 24 (1985) 2962-2966
- Toor M., Jin B.; Adsorption characteristic, isotherm, kinetics and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, Chemical Engineering Journal 187 (2012) 79-88
- Tóth G., Balázs B.; Szerves vegyületek, szerkezetek felderítése, Műegyetemi Kiadó (2007)
- Tsutsuki K., Kuwatsuka S.; Composition of oxygen-containing functional groups of humic acids, Soil Science and Plant Nutrition 24 (1978) 547-560
- Wang D. S., Tang H. X., Gregory J.; Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation kaolin with PACl: Effect sulfate ion, Environ. Sci. Tech.36 (2002) 1815-1820
- Wojnárovits L., Takács E.; Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review. Radiat. Phys. Chem. 96 (2014)120-134
- Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R.; Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, Applied Clay Science 48 (2010) 92-96
- Yildiz N., Gönülşen R., Koyuncu H., Calimli A.; Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites, Colloids and Surfaces A 260 (2005) 87-94

Zarchi I., Friedler E., Rebhun M.; Polyaluminium chloride as an alternative to alum for the direct filtration of drinking water *Environmental Technology* 34 (2013) 1199-1209

Zhou Q., He H., Frost R. L., Xi Y.; Adsorption of p-Nitrophenol on Mono-, Di-, and Trialkyl Surfactant-Intercalated Organoclays: A Comparative Study, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7487-7493

Zhu L., Zhu R.; Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 320 (2008) 19-24

Zhu R., Zhu L., Zhu J., Xu L.; Structure of surfactant-clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs, *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 156-162

Zwiener C., Frimmel F. H.; Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34 (2000) 1881-1885